

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-139838

(43)Date of publication of application : 17.05.2002

(51)Int.CI.

G03F 7/039
C08F 12/24
C08K 5/42
C08L 25/18
C08L 83/04
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-332802

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2000

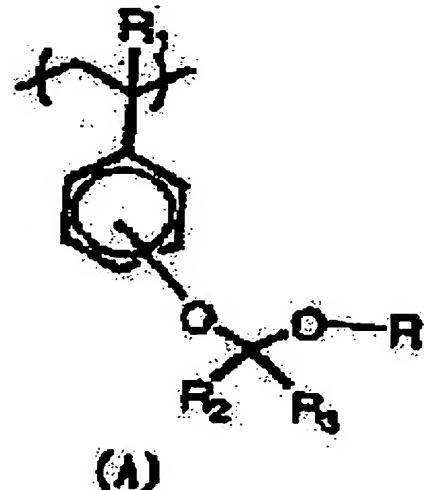
(72)Inventor : KODAMA KUNIHIKO
NISHIYAMA FUMIYUKI

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type resist composition having enhanced resolving power and improved process admissibility such as margin for exposure and focal depth and less liable to cause development defects in lithography using a short-wavelength light source for exposure capable of ultra-microfabrication and a positive type chemical amplification resist.

SOLUTION: The positive type resist composition contains a compounds which generates a sulfonic acid having an alkane moiety substituted by at least one fluorine atom when irradiated with active light and an acid decomposable resin having repeating units of formula (A) as a resin having a group which is decomposed by the action of the acid to increase the solubility of the resin in an alkali developing solution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

PC9140
9/10

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-139838

(P 2 0 0 2 - 1 3 9 8 3 8 A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601
C08F 12/24		C08F 12/24	2H025
C08K 5/42		C08K 5/42	4J002
C08L 25/18		C08L 25/18	4J100
83/04		83/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全44頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-332802 (P 2000-332802)

(22) 出願日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(71) 出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 児玉 邦彦
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内
(72) 発明者 西山 文之
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

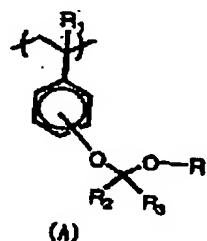
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 超微細加工が可能な短波長の露光光源及びポジ型化学增幅レジストを用いたリソグラフィー技術にあつて、解像力が向上し、露光マージンや焦点深度等のプロセス許容性が改善され、現像欠陥の発生も少ないポジ型レジスト組成物を提供することにある。

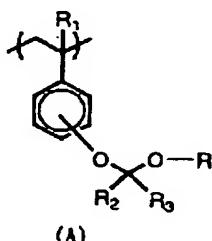
【解決手段】 活性光線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子によって置換されたアルカン部分を有するスルホン酸を発生する化合物、及び酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂として、下記一般式(A)で表される繰り返し単位を含有する酸分解性樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 活性光線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子によって置換されたアルカン部分を有するスルホン酸を発生する化合物、及び、(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂として、下記一般式(A)で表される繰り返し単位を含有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



上記一般式(A)において、R₁は、水素原子、アルキル基、又はハロゲン原子を表す。R₂及びR₃は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。Rは、置換基を有していてもよい炭素数5以上の脂環式環状炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6以上の芳香族基、置換基を有していてもよい炭素数4以上のヘテロ芳香族環、または、-(CH_n)_m-X-R'で表される基である。nは1～3の整数を表す。Xは単結合又は2価の連結基であり、R'は置換基を有していてもよい炭素数5以上の脂環式環状炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6以上の芳香族基、置換基を有していてもよい炭素数4以上のヘテロ芳香族環を表す。R、R₂及びR₃のうちの2つ以上が結合して環を形成していてよい。

【請求項2】 (a) 成分が炭素数4～8のフッ素化されたアルキル基を有するスルホン酸を発生するスルホニウム塩またはヨードニウム塩であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 更に(C)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項4】 更に、含窒素塩基性化合物および/又は塩基性オニウム塩、及びフッ素系および/またはシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項5】 更に、(a)成分以外の活性光線の照射により酸を発生する化合物を含有することを含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平版印刷板やIC

等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用される感光性組成物としては、種々の組成物があり、一般的にフォトレジスト感光性組成物が使用され、それは大きく分けると

10 ポジ型とネガ型の2種ある。ポジ型フォトレジスト感光性組成物の一つとして、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学增幅系レジスト組成物がある。化学增幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】 このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化

20 合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ

(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0004】 同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sce., 23巻、1012頁(1983); ACS. Sym. 242巻、11頁(1984); Semiconductor World 1987年、11月号、91頁; Macromolecules, 21巻、1475頁(1988); SPIE, 920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、遠紫外光領域での吸収が小さいことから、超微細加工が可能な光源短波長化に有効な系となり得る。

【0005】 上記ポジ型化学增幅レジストは、アルカリ

可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有しアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学增幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0006】例えば、特開平8-123032にエチルアセタール基で保護されたヒドロキシスチレンユニットを有する樹脂、パーフロオクタンスルホン酸を発生する酸発生剤の組合せが記載されている。また、WO00/08525には、フッ素化されたアルカンスルホン酸を発生させるオニウム塩前駆体とヒドロキシスチレンを基本とする製膜性樹脂を含む感放射線性組成物が記載されている。

【0007】これらポジ型化学增幅レジストは、上述したように、超微細加工が可能な光源の短波長化に有効な系となり得るものであるが、上記技術でも、現在の微細加工に十分に対応できるものではなく、解像力の向上、露光マージンや焦点深度等のプロセス許容性、現像欠陥において、改善の余地があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、超微細加工が可能な短波長の露光光源及びポジ型化学增幅レジストを用いたリソグラフィー技術にあって、解像力が向上し、露光マージンや焦点深度等のプロセス許容性が改善され、現像欠陥の発生も少ないポジ型レジスト組成物を提供することにある。

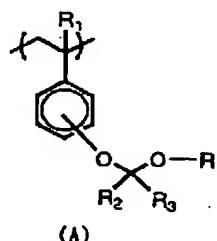
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成のポジ型レジスト組成物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

(1) (a) 活性光線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子によって置換されたアルカン部分を有するスルホン酸を発生する化合物、及び (b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂として、下記一般式(A)で表される繰り返し単位を含有する酸分解性樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0010】

【化2】



【0011】上記一般式(A)において、R₁は、水素

原子、アルキル基、又はハロゲン原子を表す。R₂及びR₃は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。Rは、置換基を有していてもよい炭素数5以上の脂環式環状炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6以上の芳香族基、置換基を有していてもよい炭素数4以上のヘテロ芳香族環、または、-(CH₂)_n-X-R'で表される基である。nは1~3の整数を表す。Xは単結合又は2価の連結基であり、R'は置換基を有していてもよい炭素数5以上の脂環式環状炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6以上の芳香族基、置換基を有していてもよい炭素数4以上のヘテロ芳香族環を表す。R、R₁及びR₂のうちの2つ以上が結合して環を形成してもよい。

【0012】(2) (a) 成分が炭素数4~8のフッ素化されたアルキル基を有するスルホン酸を発生するスルホニウム塩またはヨードニウム塩であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】(3) 更に(C)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型感放射線性組成物。

(4) 更に、含窒素塩基性化合物および/又は塩基性オニウム塩、及びフッ素系および/またはシリコン系界面活性剤することを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

(5) 更に、(a)成分以外の活性光線の照射により酸を発生する化合物を含有することを含有することを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【0014】本発明においては、露光用のエネルギー線としての電子線においても優れた性能を示すことができる。電子線照射する場合、入射する電子が電荷を持ち、レジストを構成する物質の原子核や電子と相互作用を及ぼしあうため、電子線がレジスト膜に入射すれば必ず散乱が起こり、そのためパターンプロファイルが劣化するという問題があった。また、微細パターンを解像するためにビーム径を絞って照射してもこの散乱によって照射面積が広がり解像力が劣化するという問題もあった。本発明の組成物は、これらの電子線照射による問題も見事に解決できた。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、まずこれらポジ型感光性組成物に含有される化合物、樹脂等の成分について詳細に説明する。

【0016】(1) (a) 活性光線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子によって置換されたアルカン部分を有するスルホン酸（アルカンスルホン酸）を発生する化合物（(a)成分）

50 発生するスルホン酸のアルカン部分としては、一般的に

は、炭素数1～30のアルキル基であり、好ましくは、炭素数1～10のアルキル基である。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基が挙げられる。このアルカン部分は少なくとも1つのフッ素原子で置換されており、フッ素原子3個以上により置換されているもの及びアルキル基上のすべての水素原子がフッ素原子で置換されているものが好ましい。

また、アルキル基上の水素原子の少なくとも半分以上がフッ素原子で置換されていることが好ましい。アルカン部分は置換基を有してもよく、置換基としては、一般的には、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、炭素数1～10の炭化水素基、例えば、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～10、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）、フッ素化アルコキシ基（好ましくは炭素数1～10）、アシリル基（好ましくは炭素数2～10）、アリール基（好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基、ナフチル基）、アルケニル基（好ましくは2～10）、アルコキシカルボニル基（好ましくは、炭素数2～10）が挙げられる。

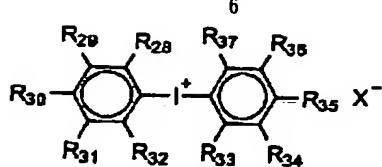
【0017】アルカン部分は、スルホン酸基と直接結合していてもよいし、連結基を介して結合していてもよい。連結基としては、置換基を有していてもよいアルキレン基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5）、置換基を有していてもよいアリーレン基（好ましくは炭素数6～14）、-O-、-S-、カルボニル基、エステル基等のひとつ、あるいは、複数の組み合わせが挙げられる。この場合の置換基としては、例えば、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0018】尚、上記少なくともひとつのフッ素原子を有するアルカン部分が炭素数4～8であるアルカンスルホン酸を発生するスルホニウム塩またはヨードニウム塩が好ましい。

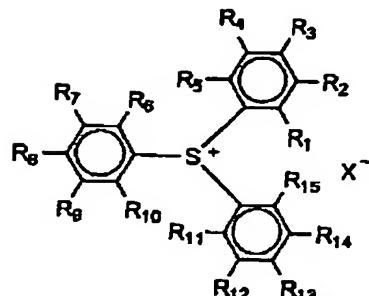
【0019】より好ましくは上記一般式(I)～(II)で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。

【0020】

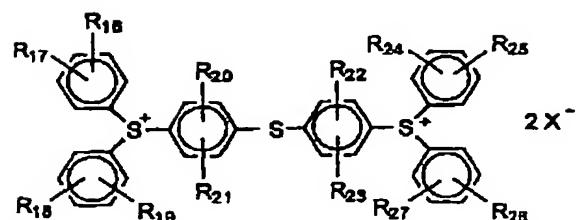
【化3】



(I)



(II)



(III)

【0021】上記一般式(I)～(III)において、R₁～R₁₁は、同一又は異なって水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子又は-S-R₁₂基を表す。R₁₃は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。R₁～R₁₁、R₁₃～R₁₇、R₁₈～R₂₁のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子から選択される1種又は2種以上を含む環を形成してもよい。X⁻は、上記の少なくとも1つのフッ素原子によつてされたアルカン部分を有するスルホン酸アニオンである。

【0022】一般式(I)～(III)における、R₁～R₁₁の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1～5個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペニチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。R₁～R₁₁のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-

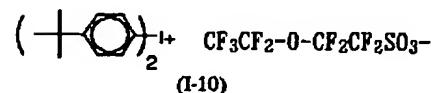
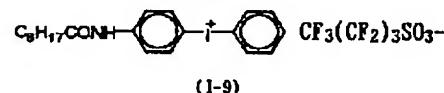
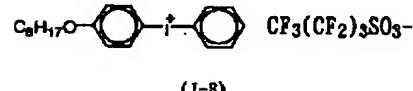
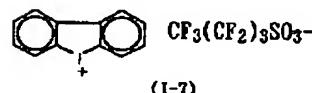
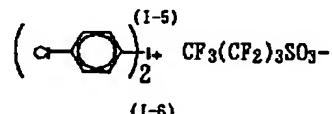
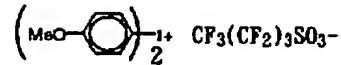
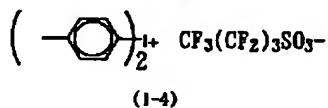
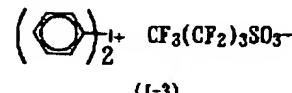
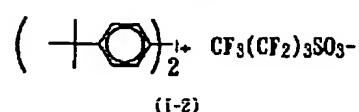
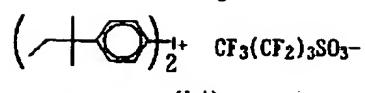
c-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。R₁~R₃のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げができる。R_{3,1}のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~14個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。R₁~R_{3,1}の基が有し得る好ましい置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数2~6個のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0023】R₁~R_{3,1}は、水素原子が好ましい。R_{3,1}、R_{3,2}及び、R_{3,3}については、水素原子に加えて、炭素数1~5のアルキル基（例えば、メチル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数1~5のアルコキシ基（例えば、ブトキシ基）、または、ハロゲン原子（例えば、塩素原子）も好ましい。R_{3,2}、及び、R_{3,3}については、水素原子に加えて、炭素数1~5のアルキル基（例えば、メチル基、ブチル基、ペンチル基）も好ましい。

【0024】以下に、(a)成分（光酸発生剤）の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。一般式(I)で表される光酸発生剤の具体例(I-1)~(I-20)

【0025】

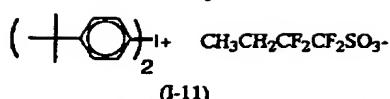
【化4】



【0026】

【化5】

9

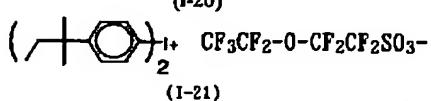
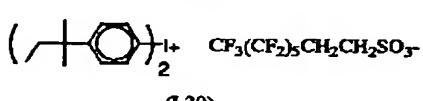
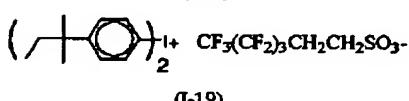
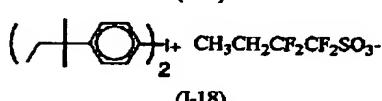
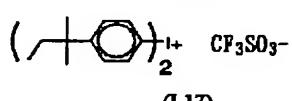
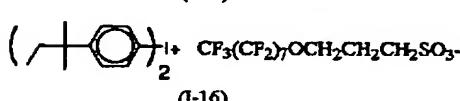
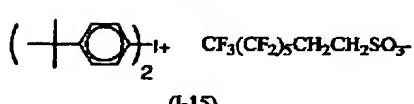
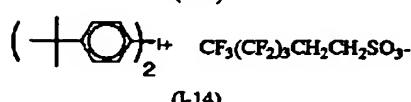
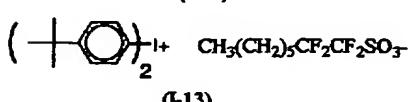
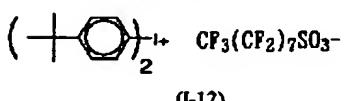


10

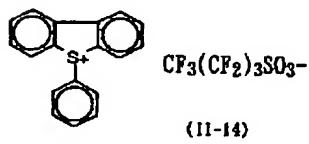
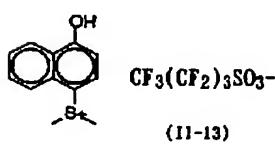
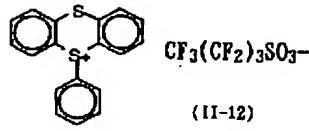
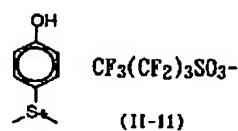
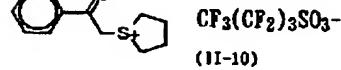
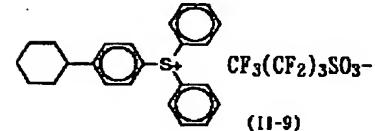
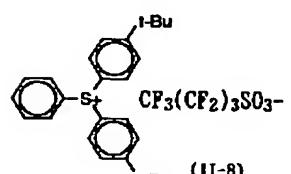
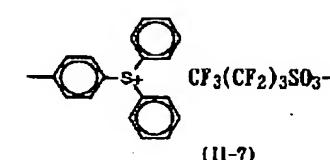
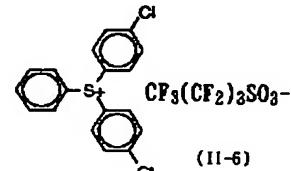
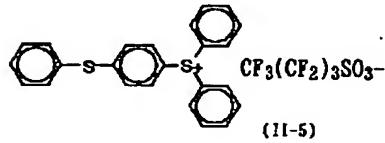
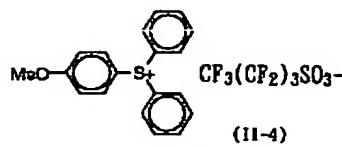
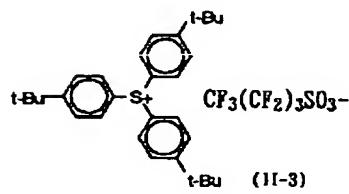
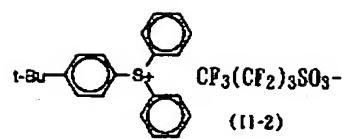
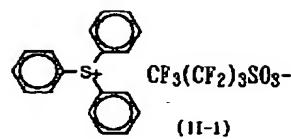
【 0 0 2 7 】 一般式 (II) で表される光酸発生剤の具体
例 (II-1) ~ (II-32)

【 0 0 2 8 】

【 化 6 】

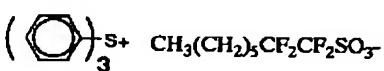
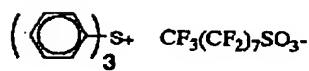
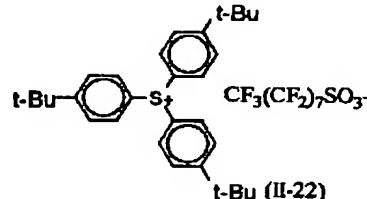
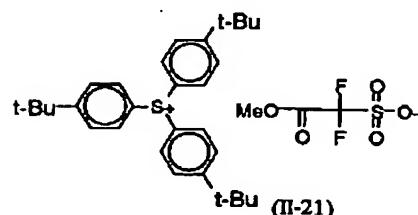
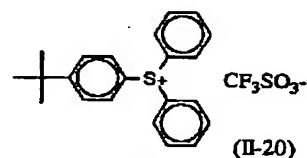
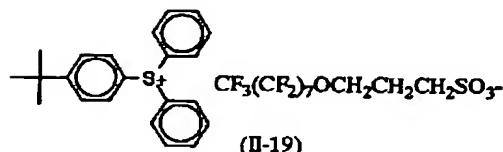
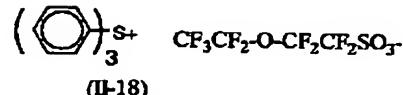
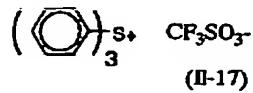
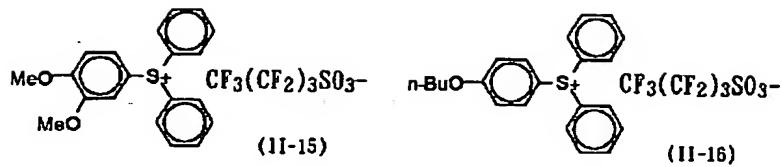


II



【0029】

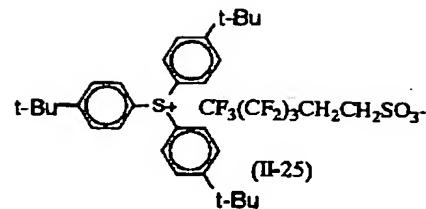
【化7】



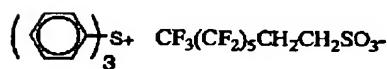
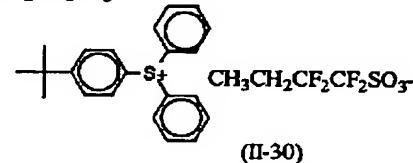
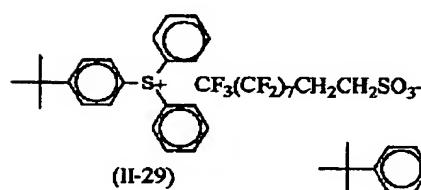
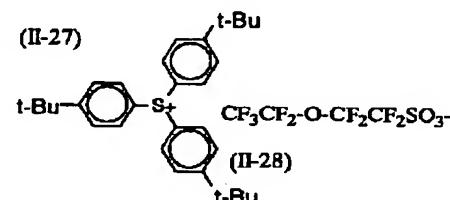
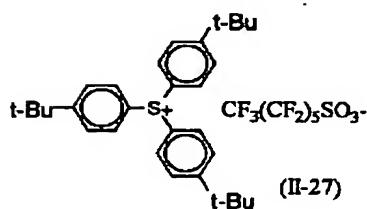
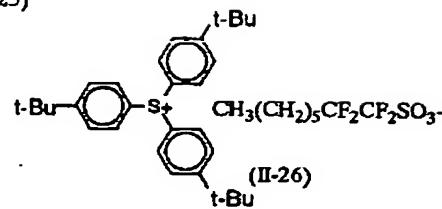
【0030】

【化8】

15



16

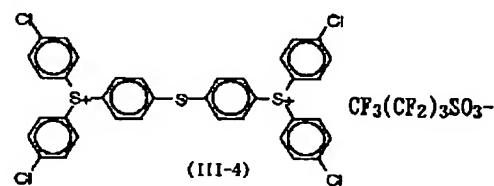
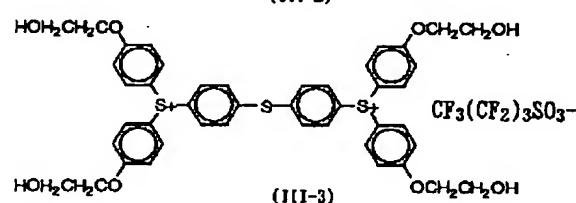
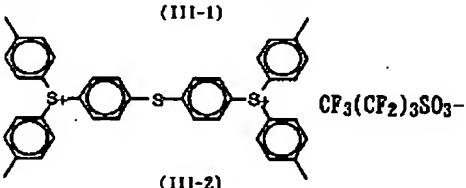
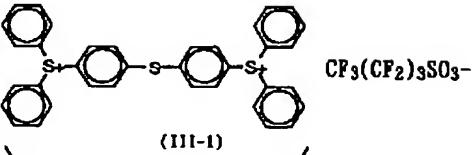


【0031】一般式 (III) で表される光酸発生剤の具

体例 (III-1) ~ (III-8)

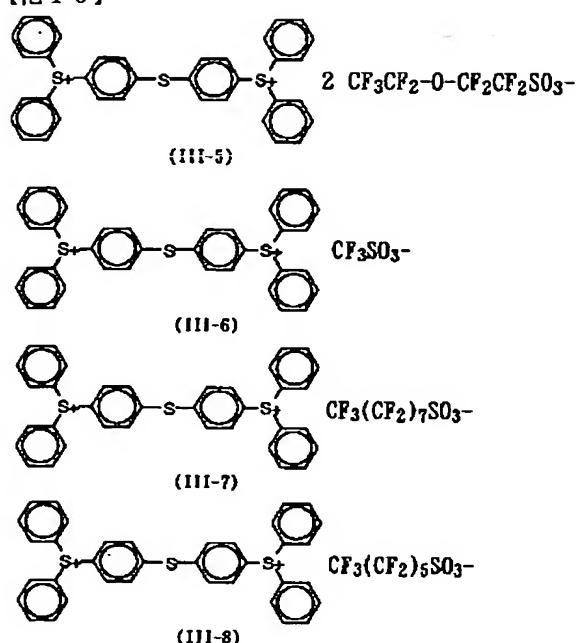
【0032】

【化9】



[0033]

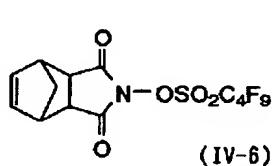
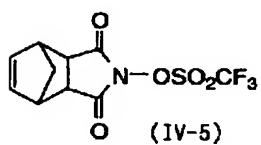
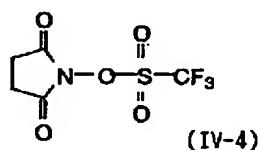
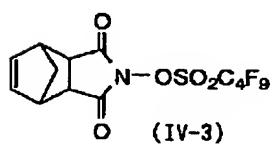
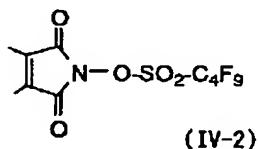
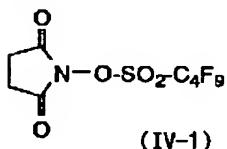
〔化10〕



【0034】上記以外の(a)成分の具体例として、下記の化合物具体例(IV-1)及び(IV-6)を挙げることができる。

[0 0 3 5]

【化 1 1】



【0036】上記(a)成分の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0037】式(I)の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。また、塩交換に用いるスルホン酸、あるいはスルホン酸塩は、市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。式(II)及び(III)の化合

物は、例えば、アリールマグネシウムプロミドなどのアリールグリニアール試薬と置換または無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルボニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法、あるいは置換または無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

【0038】(a) 成分の化合物の本発明のポジ型レジスト組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

【0039】(2) 上記(a)成分と併用してよい光酸発生剤((c)成分)

本発明のポジ型レジスト組成物には、上記(a)成分以外の光酸発生剤を併用することができる。併用することができる光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

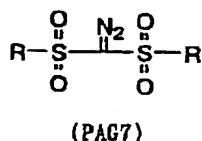
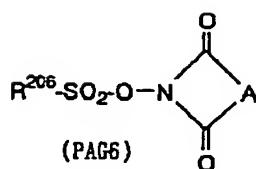
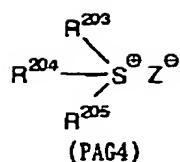
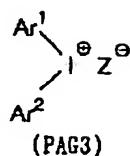
【0040】また、その他の併用し得る光酸発生剤としては、たとえばジアソニウム塩、アンモニウム塩、ホス

30 ホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、○-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物も併用することができる。

40 [0041] さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も併用することができる。上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものとして、下記一般式(PAG3)、一般式(PAG4)、一般式(PAG6)又は一般式(PAG7)で示される化合物を挙げることができる。

50 [0 0 4 2]

【化12】



【0043】一般式(PAG3)、(PAG4)中、 Ar^1 、 Ar^2 は、同一又は異なって、置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{206} は、同一又は異なって、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基及

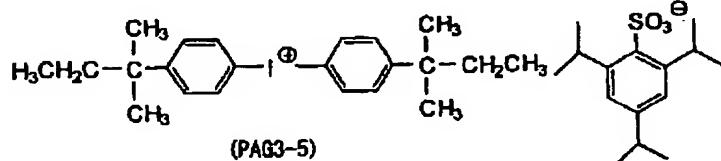
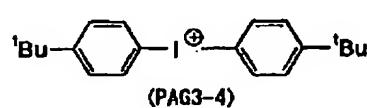
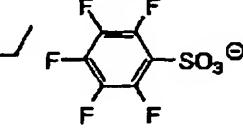
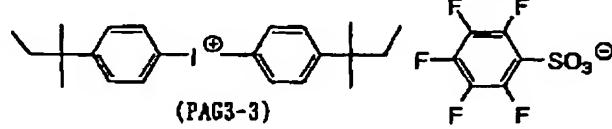
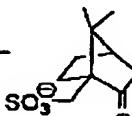
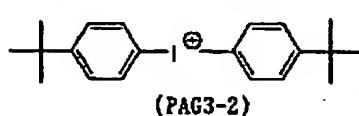
びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

【0044】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{4-} 、 ClO_4^- 、置換してもよいアルカンスルホン酸、置換してもよいベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、樟脑スルホン酸、電子吸引性基により置換されたカルボン酸アニオン、スルホニアミドアニオン、スルホニイミドアニオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、アルカンスルホン酸、アルキル置換ベンゼンスルホン酸、ペントフロロベンゼンスルホン酸である。また R^{103} 、 R^{104} 、 R^{105} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0045】一般式(PAG6)、(PAG7)中、 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。Rは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換してもよいアリール基を表す。これらの具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

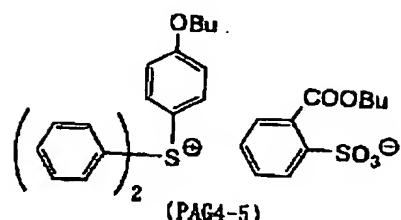
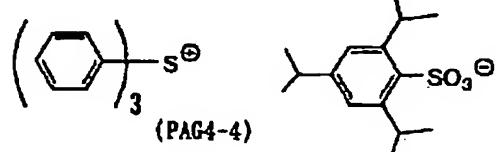
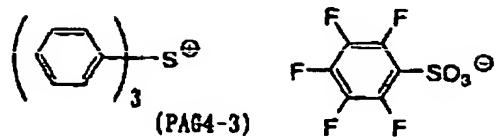
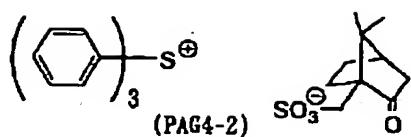
【0046】

【化13】



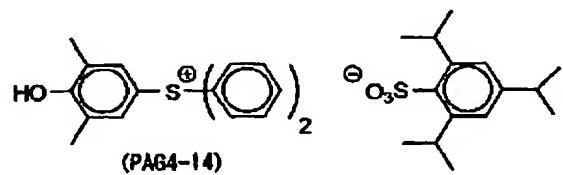
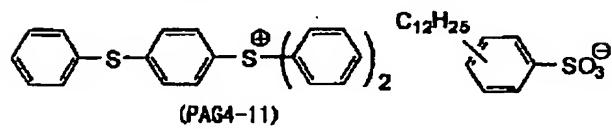
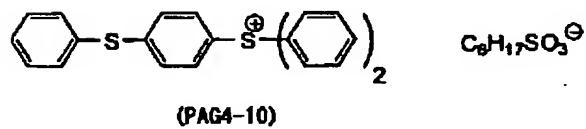
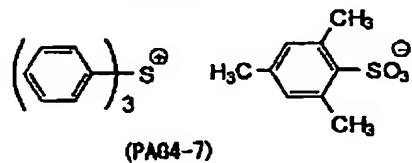
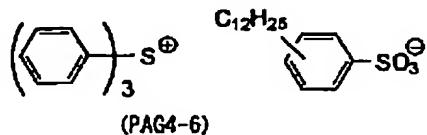
【0047】

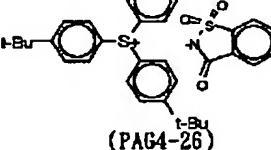
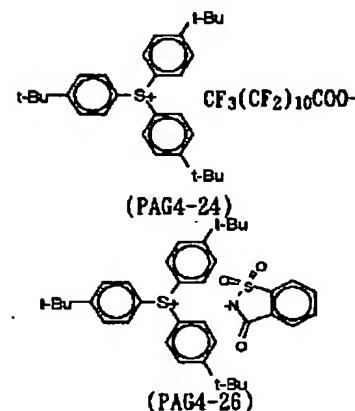
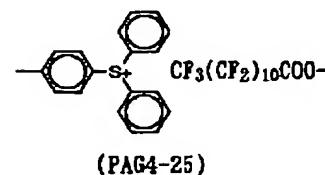
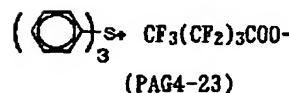
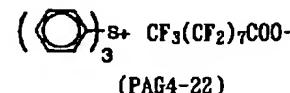
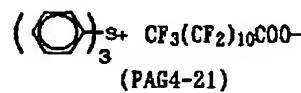
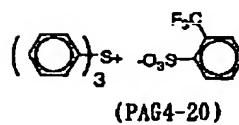
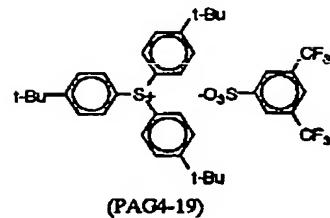
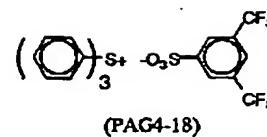
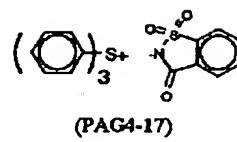
【化14】



[0048]

[化15]

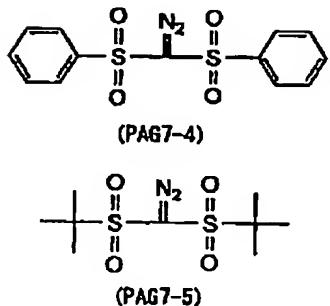
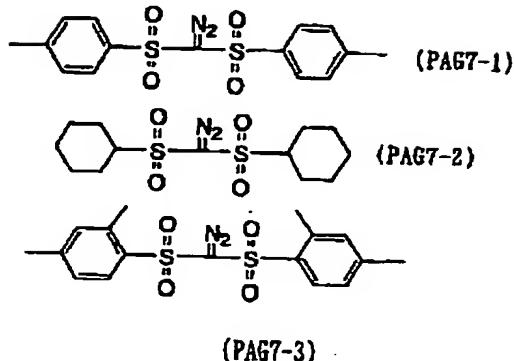
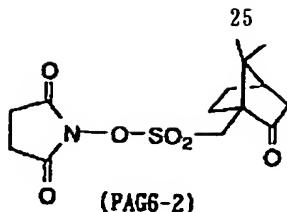
[0049]
[化16]



【0050】

【化17】

25



【0051】本発明においては、上記併用する光酸発生剤の中でも、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物が感度、解像力が優れる点で好ましい。

【0052】本発明の組成物において、併用する光酸発生剤としては上記式(PAG-3)、式(PAG-4)、式(PAG-7)で示されるものが好ましい。これらの併用し得る(c)成分は、ポジ型レジスト組成物中の固形分を基準として、10重量%以下の範囲で用いられ、好ましくは7重量%以下の範囲で用いられる。

【0053】〔3〕(b)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂(〔b〕成分)

(b)成分としての本発明の酸分解性樹脂は、一般式(A)に示す繰り返し構造単位を含有する。この構造単位を含有することにより、溶解ディスクリミネーションが増大し、解像力、露光マージン、デフォーカスラチチュード(DOF)が向上する。また、置換していくてもよい脂環式環状炭化水素基、置換していくてもよい芳香族基を含有する炭素数6以上の基を含有することにより、ドライエッキング耐性が向上する。

【0054】式(A)におけるR₁は、水素原子、アル

キル基(好ましくは炭素数1～5)、又はハロゲン原子を表す。R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子又はアルキル基(好ましくは炭素数1～5)を表す。R₂は、置換基を有していてもよい炭素数5以上の脂環式環状炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6以上の芳香族基、置換基を有していてもよい炭素数4以上のヘテロ芳香族基、または、-(CH₂)_n-X-R'で表される基である。nは1～3の整数を表す。R'は置換基を有していてもよい炭素数5以上の脂環式環状炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6以上の芳香族基、置換基を有置いてもよい炭素数4以上のヘテロ芳香族基を表す。Xは、単結合または2価の連結基を表す。

【0055】R及びR'をしての炭素数5以上の脂環式環状炭化水素基としては、好ましくは炭素数6～15であり、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、シクロペンチル基、ノルボルナン基、アダマンチル基等を挙げることができる。R及びR'をしての炭素数6以上の芳香族基としては、好ましくは炭素数6～15であり、例えば、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。R及びR'をしての炭素数4以上のヘテロ芳香族基としては、好ましくは、炭素数4～15であり、例えばチオフェン基、ピロリドン残基等を挙げができる。

【0056】Rとしては-(CH₂)_n-X-R'が好ましい。R'としては置換していくてもよいシクロヘキシル基、置換していくてもよいフェニル基、置換していくてもよいナフチル基が特に好ましい。Xとしては単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1～4のアルキレン基、スルフィド結合が挙げられ、これらの単独又は二つ以上の組み合わせが好ましい。nは1又は2が好ましい。上記の各基が有していてもよい置換基としては、例えば、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、溴素原子)、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0057】本発明の樹脂はアルカリ溶解性、ドライエッキング耐性、樹脂のTg、酸分解性を調節するため40に、一般式(A)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含有することが好ましい。他の繰り返し単位としては式(A)のモノマーと重合可能な繰り返し単位であればいづれでもよいが、好ましくは置換していくてもよいスチレン誘導体、ヒドロキシスチレンおよび/又はヒドロキシスチレンの水酸基をエステル化またはエーテルしたもの、アクリレートおよび/またはメタクリレート誘導体をあげることができる。これら他の繰り返し単位中にアルカリ可溶性基を含んでいることが好ましく、好ましいアルカリ可溶性基としてはヒドロキシスチレン残基である。また他の繰り返し単位中に酸分解基を含有し

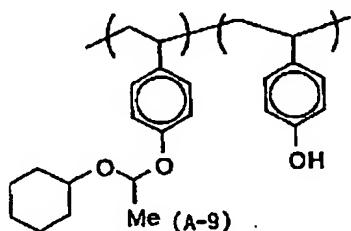
ていてもよい。好ましい酸分解基としては3級エーテル基、3級エステル基、アセタール基、シリルエーテル基、3級カーボネート基があげられる。

【0058】本発明の樹脂として好ましいものとしては(A)で示される繰り返し構造単位およびアルカリ可溶性基を有する繰り返し構造単位を含有する樹脂である。さらに必要に応じて他の繰り返し構造単位を1種以上含有してもよい。(A)の繰り返し構造単位/アルカリ可溶性基を有する繰り返し構造単位/他の繰り返し構造単位のモル比率は10~50/50~90/0~40であり、好ましくは15~40/60~85/0~25である。

【0059】以下に、(b)成分としての本発明の酸分解性樹脂の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

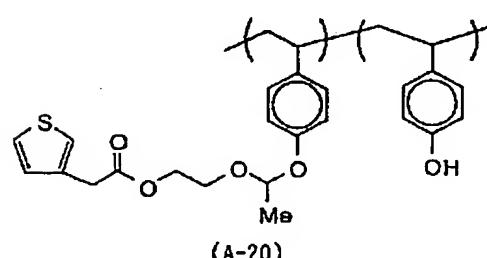
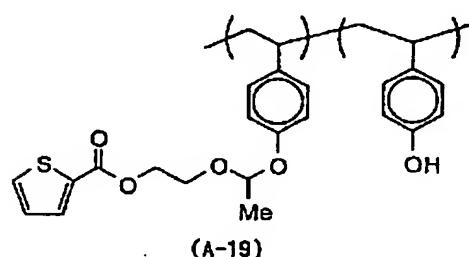
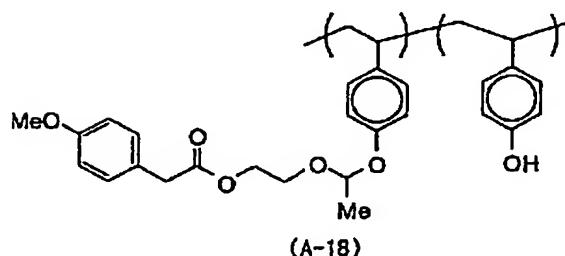
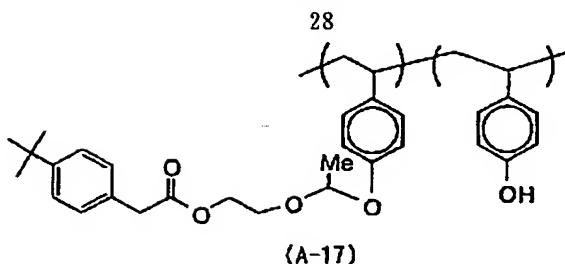
【0060】

【化18】



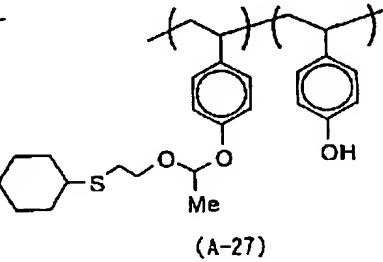
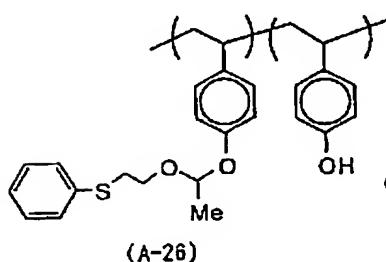
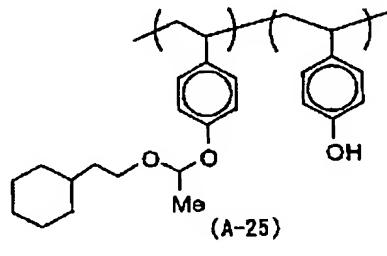
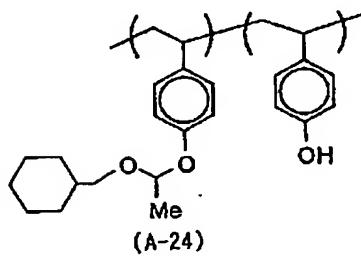
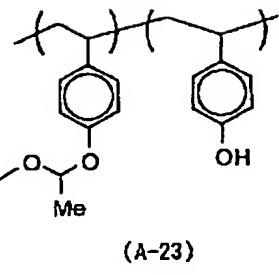
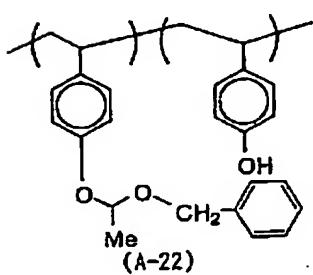
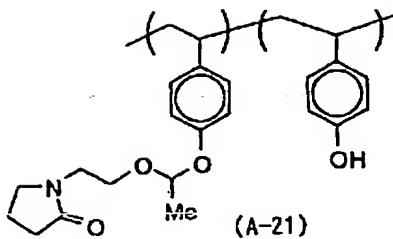
【0061】

【化19】



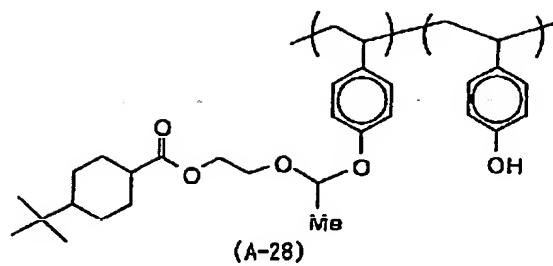
【0062】

【化20】

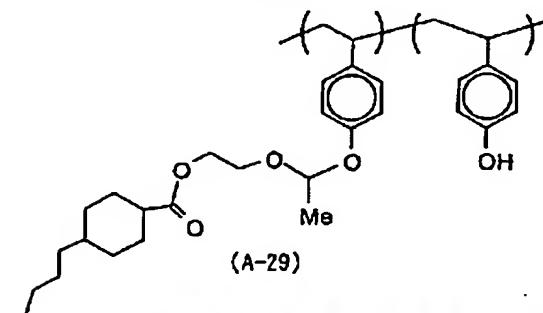


【0063】

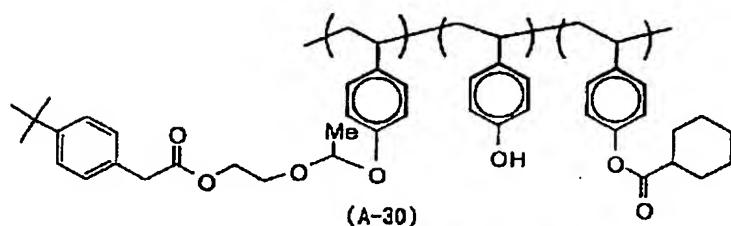
【化21】



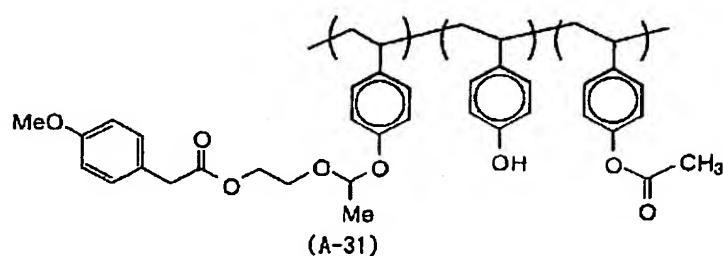
(A-28)



(A-29)



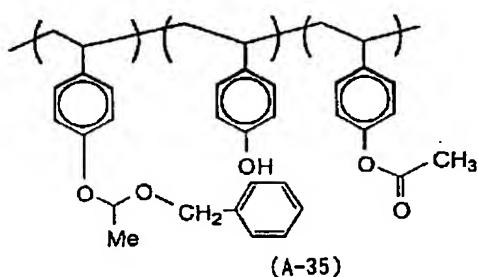
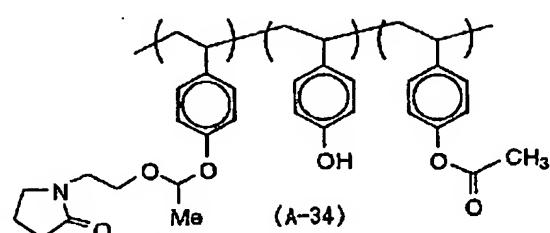
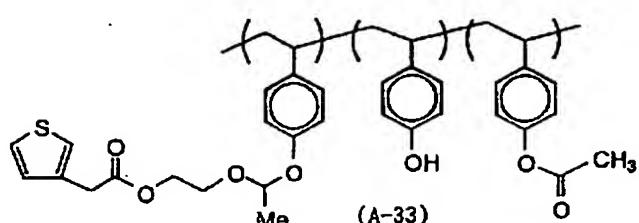
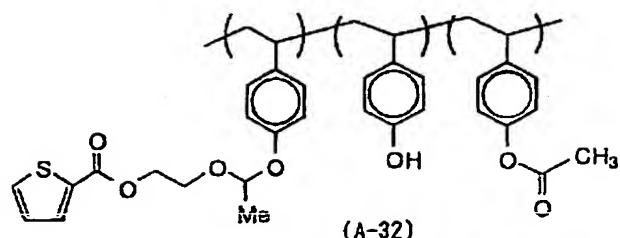
(A-30)



(A-31)

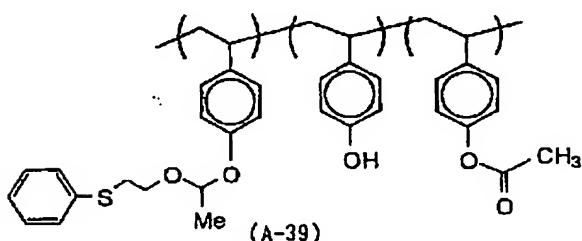
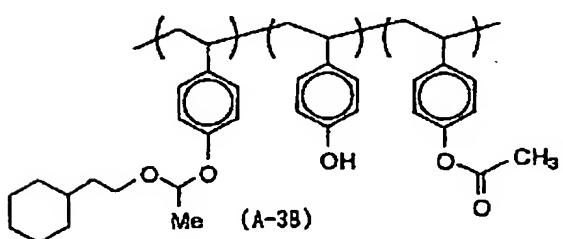
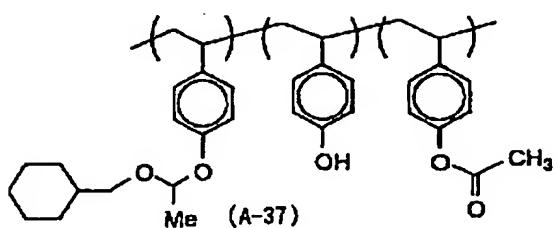
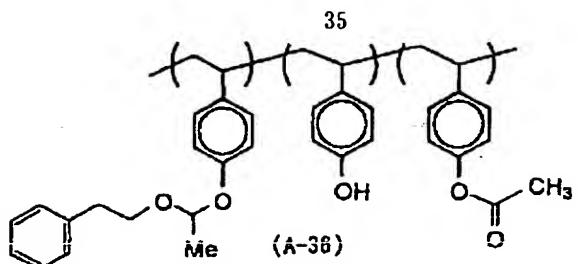
【0064】

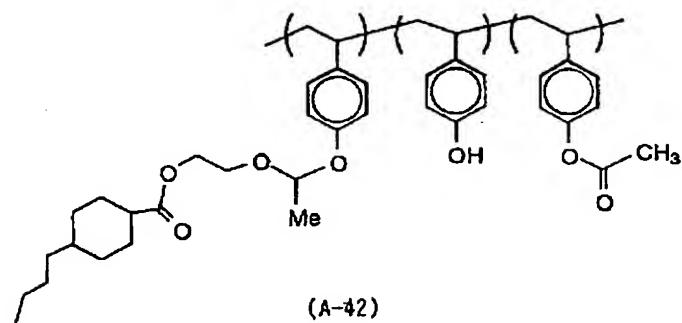
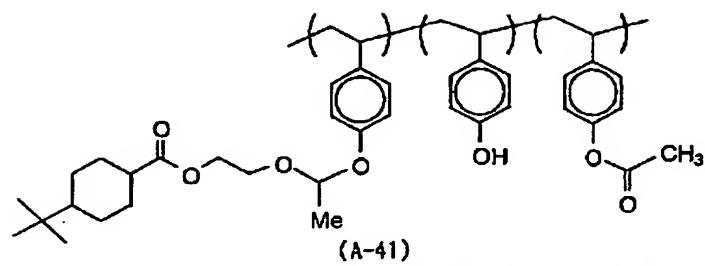
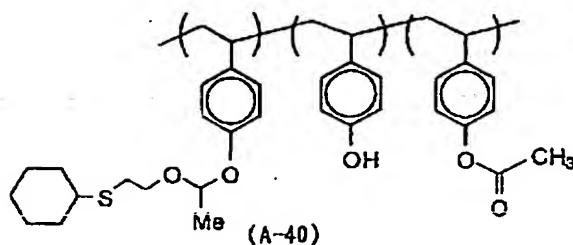
【化22】



【0065】

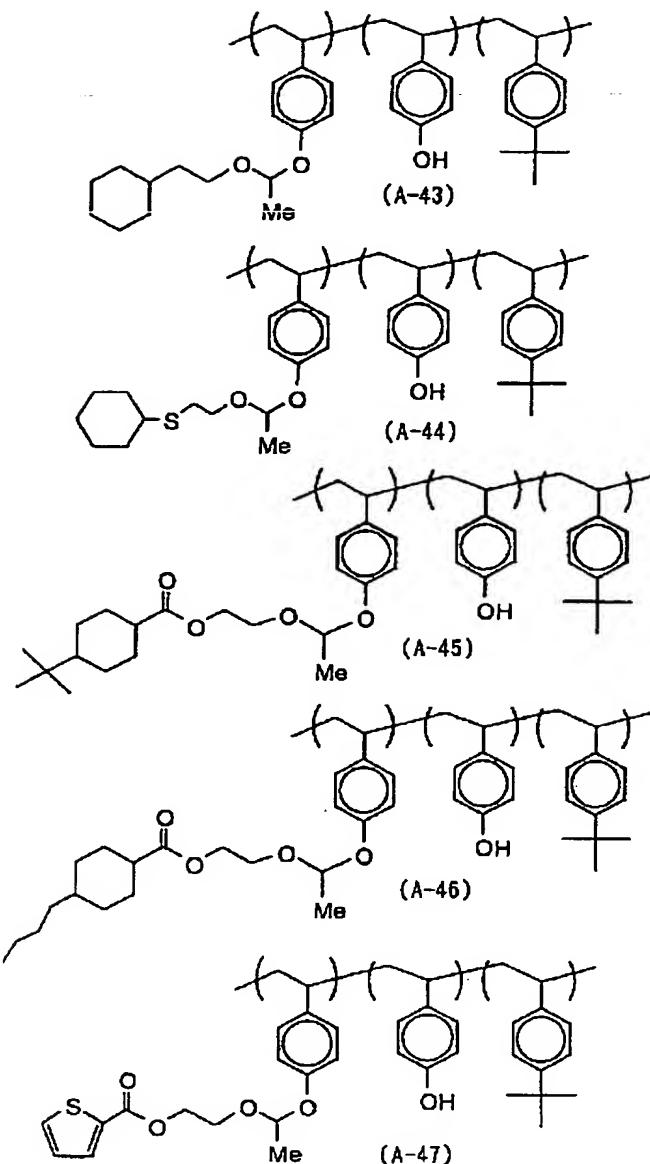
【化23】

[0066]
[化24]



【0067】

【化25】



【0068】上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn-ブチル基、iso-Buはイソブチル基、tBuはt-ブチル基を表す。

【0069】(A)で示される繰り返し単位の導入法としてはヒドロキシスチレンを有する樹脂にp-トルエンスルホン酸やビリジニウムp-トルエンスルホン酸塩などの酸触媒下C=C-O-RあるいはC=C-O-(CH₂)_n-X-R'で表されるビニルエーテルを反応させる方法、あるいは上記樹脂にt-ブチルビニルエーテルなどの低分子ビニルエーテルおよびHO-RあるいはHO-(CH₂)_n-X-R'で表される酸触媒下反応させるアセタール交換法、あるいは(A)の繰り返し構造単位のモノマーを他のモノマーとラジカル重合、またはアニオン重合などにより重合することにより得ることが出来る。

【0070】(b)成分としての酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2,000~3

00,000の範囲であることが好ましく、更に、5,000~50,000が好ましい。2,000未満では未照射部の現像により膜減りが大きく、300,000を越えると樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。ここで、重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0071】また、本発明のポジ型レジスト組成物の(b)成分、即ち酸で分解し得る基を有する樹脂は、2種類以上混合して使用してもよい。(b)成分の使用量は、本発明の組成物の固形分を基準として、40~99重量%、好ましくは60~98重量%である。

【0072】本発明においては、他の酸分解性樹脂を(b)成分と併用してもよい、このような樹脂として、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂が挙げられる。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好まし

い。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^{\circ}$ 、 $-O-B^{\circ}$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^{\circ}-COOA^{\circ}$ 、又は $-Ar-O-B^{\circ}$ で示される基が挙げられる。ここで A° は、 $-C(R^{\circ 1})(R^{\circ 2})$ ($R^{\circ 3}$)、 $-Si(R^{\circ 1})(R^{\circ 2})(R^{\circ 3})$ もしくは $-C(R^{\circ 1})(R^{\circ 2})-O-R^{\circ 6}$ 基を示す。 B° は、 A° 又は $-CO-O-A^{\circ}$ 基を示す (R° 、 $R^{\circ 1} \sim R^{\circ 4}$ 及び Ar は後述のものと同義)。

【0073】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。特に好ましくはアセタール基である。

【0074】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^{\circ}-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げができる。

【0075】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) で測定 (23°C) して170 A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330 A/秒以上のものである (ここでAはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1 μm膜厚の248 nmでの透過率が20~90%である。

【0076】このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-、p-ボリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ボリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ボリ(ヒドロキシスチレン)、ボリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0077】併用してもよい酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共に重合して得ることができる。

【0078】本発明において併用してもよい酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、これ

らに限定されるものではない。

【0079】p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン (10%水素添加物) 共重合体、m-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/m-ヒドロキシスチレン共重合体、o-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/o-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、4-t-ブトキシカルボニルスチレン/マレイン酸ジメチル共重合体、ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート。

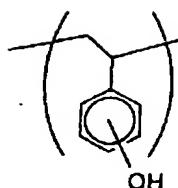
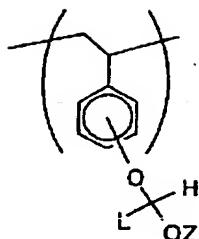
【0080】p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スマロニトリル共重合体、t-ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、スチレン/N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド/N-(4-t-ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体

p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体

p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/N-メチルマレイミド共重合体、t-ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-アセトキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

【0081】更に、併用してもよい樹脂としては、上記一般式(A)で表される繰り返し単位を含まず、下記一般式(II)及び一般式(III)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂が好ましい。これにより、高解像を有し、且つ照射から加熱までの経時における性能変化がより少なくなる。

【0082】
【化26】



(II)

【0083】[上記式中、Lは、水素原子、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。Zは、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。またZとLが結合して5又は6員環を形成してもよい。]

一般式(IV)におけるL及びZのアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、シクロベンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1~20個の直鎖、分岐あるいは環状のものを挙げることができる。

【0084】L及びZのアルキル基が有しうる好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシリル基、アシリルオキシ基、アシリルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ビロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、好ましくは、炭素数12以下である。置換基を有するアルキル基として、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、アルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。これらの基におけるアルキルは特に限定されないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。上記アルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、t-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、n-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。アリールも特に限定されないが、一般的にフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル

10

【0085】一般式(IV)におけるL及びZのアラルキル基としては、例えば、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換のフェネチル基などの炭素数7~15個のものを挙げることができる。アラルキル基への好ましい置換基としてはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシリル基、アシリルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、置換基を有するアラルキル基としては、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基等を挙げができる。LまたはZとしてのアラルキル基が有しうる置換基の炭素数の範囲は、好ましくは12以下である。

【0086】上記のように置換アルキル基や置換アラルキル基は末端にフェニル基やシクロヘキシル基のような嵩高い基を導入することで、更にエッジラフネスの向上が認められる。

【0087】LとZが互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロビラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

【0088】上記樹脂中の一般式(II)で示される繰り返し構造単位と一般式(III)で示される繰り返し構造単位とのモル比率は、好ましくは1/99~60/40であり、より好ましくは5/95~50/50であり、更に好ましくは10/90~40/60である。

【0089】上述の一般式(II)及び一般式(III)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂には、他のモノマーから誘導される構造単位が含まれてもよい。他のモノマーとしては、水素化ヒドロキシスチレン；ハロゲン、アルコキシもしくはアルキル置換ヒドロキシスチレン；スチレン；ハロゲン、アルコキシ、アシロキシもしくはアルキル置換スチレン；無水マレイン酸；アクリル酸誘導体；メタクリル酸誘導体；N-置換マレイミド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。一般式(II)及び一般式(III)の構造単位と他のモノマーの構造単位との比率は、モル比で、[(II)+(III)]/[他のモノマー成分] = 100/0~50/50、好ましくは100/0~60/40、更に好ましくは100/0~70/30である。

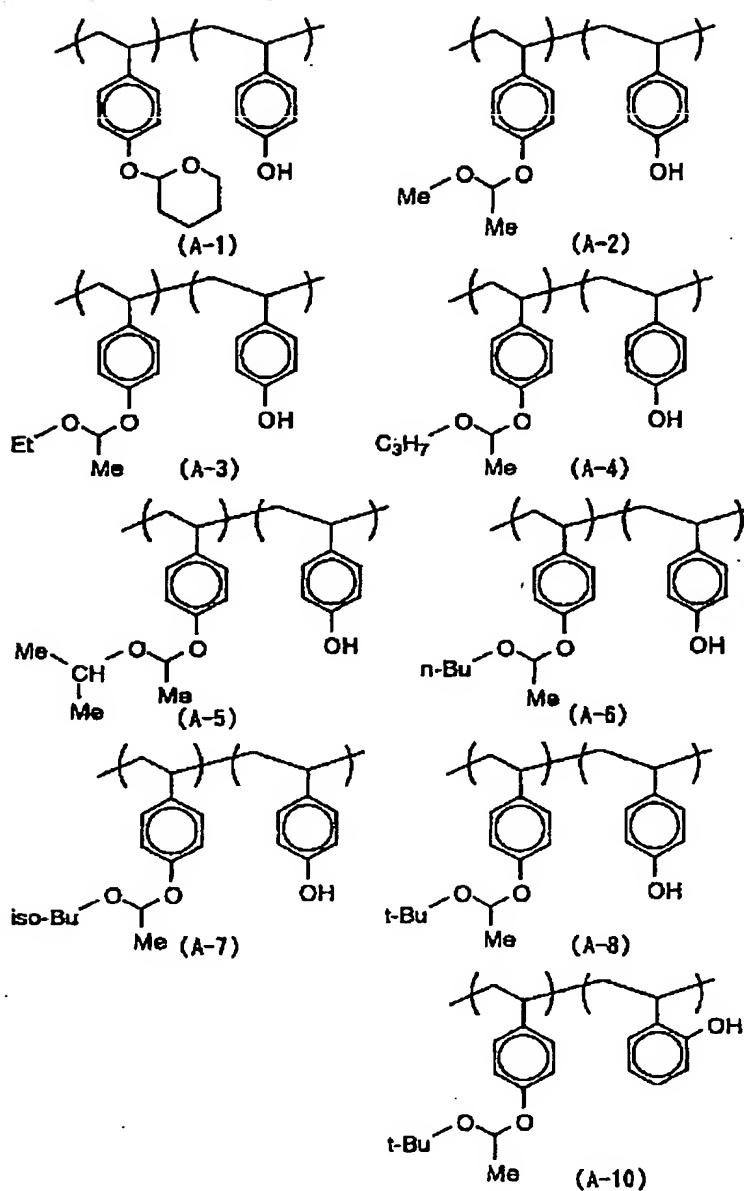
【0090】上述の一般式(II)及び一般式(III)で示される繰り返し構造単位を含む樹脂、及びその他に本発明において用いることができる樹脂の具体例として

50

は、下記のものが挙げられる。

[0091]

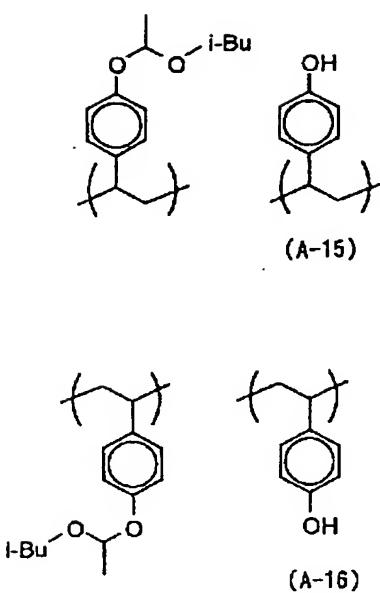
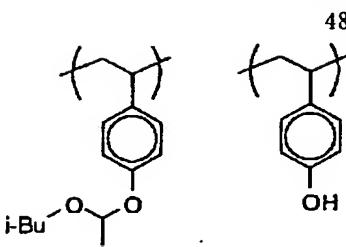
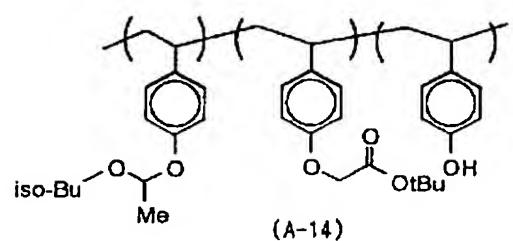
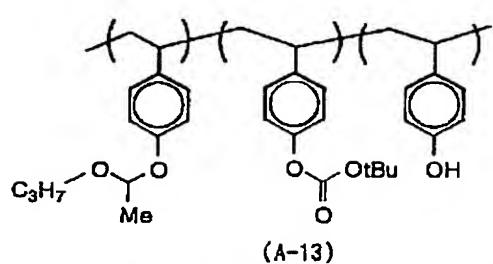
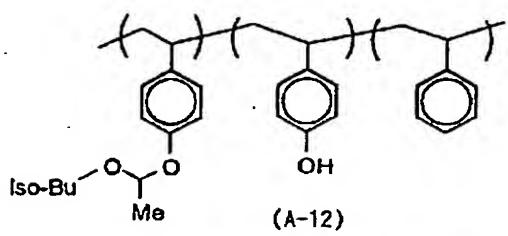
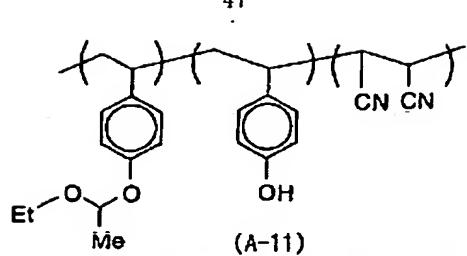
[化27]



[0092]

[化28]

47

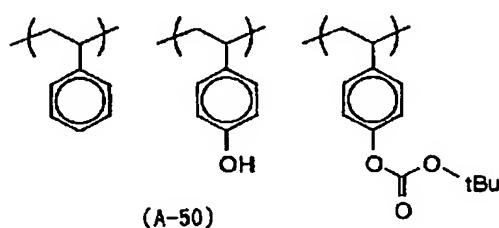
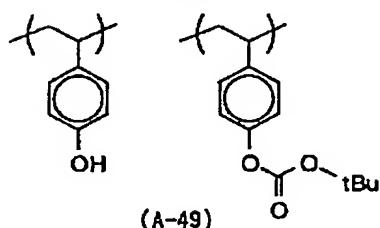
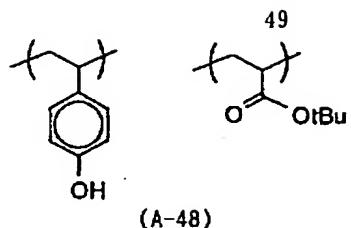


【0093】

【化29】

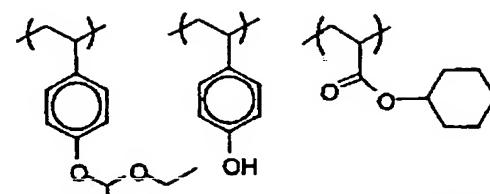
【0094】

【化30】



【0095】

【化31】



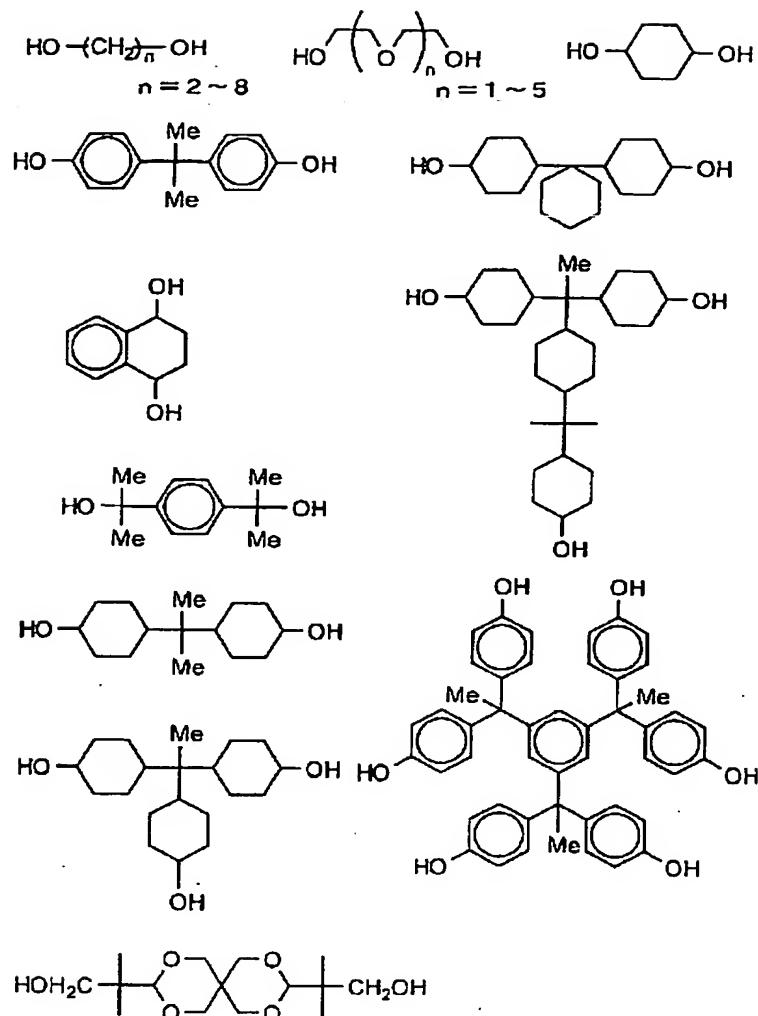
【0096】上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn-ブチル基、iso-Buは
10 イソブチル基、tBuはt-ブチル基を表す。

【0097】併用してもよい樹脂は、一般的に本発明の
10 (b) 成分としての樹脂100重量部に対し、0~20
0 重量部の範囲で使用される。

【0098】酸分解性基としてアセタール基を用いる場合、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加してポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の量に対して、0.01~5mol%、更に好ましくは0.05~4mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2~6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2~4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下にポリヒドロキシ化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0099】

【化32】



【0100】(4) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液への溶解性が増大する分子量3000以下の化合物
(d) 成分)

(d) 成分は必要に応じて配合される成分である。
(d) 成分は、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下、好ましくは200~2,000、更に好ましくは300~1,500の低分子量化合物である。この(d)成分は、非照射部のアルカリ現像液に対する溶解阻止剤として機能している。なお、以下の記載において、「酸分解性溶解阻止化合物」は(d)成分と同義である。

【0101】好ましい(d)成分、即ち好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。より好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、

(イ) その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置に

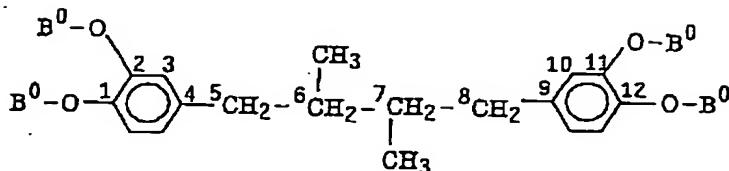
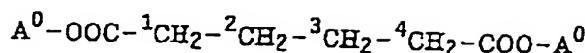
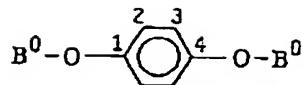
おいて、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、及び

(ロ) 酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。また、上記結合原子の上限は、好ましくは50個、より好ましくは30個である。

【0102】酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、また酸分解性基を2個有する場合においても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れていれば、溶解阻止性が著しく向上する。なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、下記の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0103】

【化33】

酸分解性基: $-\text{COO}-A^0$, $-O-B^0$

【0104】また、酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。

【0105】酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-A^0$ 、 $-O-B^0$ 基を含む基としては、 $-R^0-\text{COO}-A^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{01})(R^{02})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{COO}-O-A^0$ 基を示す。 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{06} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{05} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 及び $R^{04} \sim R^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0106】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフエニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアル

コキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、パレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フエニキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0107】酸分解性基として好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルカーボネート基等を挙げることができる。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエーテル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

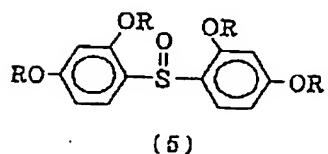
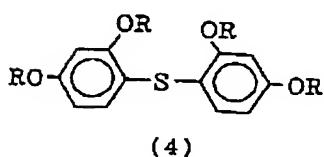
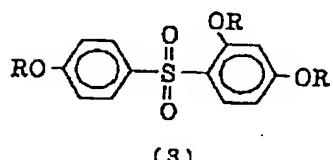
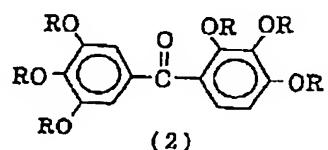
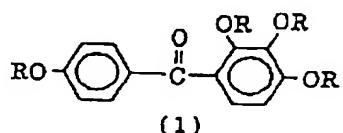
【0108】(D) 成分は、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフエノール性OH基の一部もしくは全部を上に示した基、 $-R^0-\text{COO}-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物を包含する。

【0109】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、同4-1521910号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

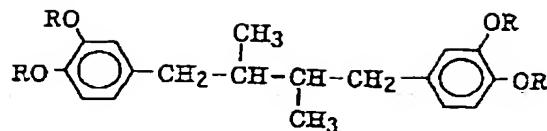
【0110】本発明において、(d)成分の好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0111】

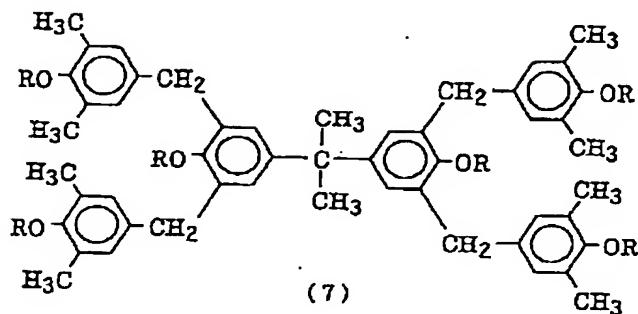
【化34】



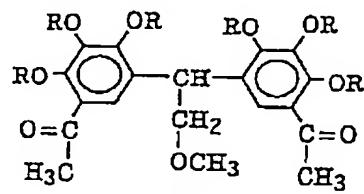
【0112】
【化35】



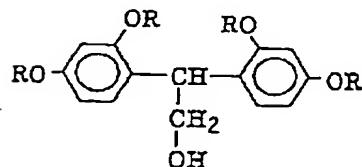
(6)



(7)



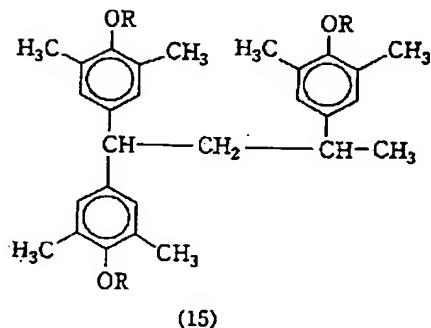
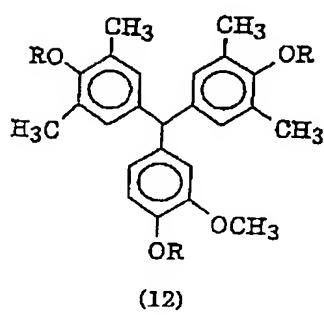
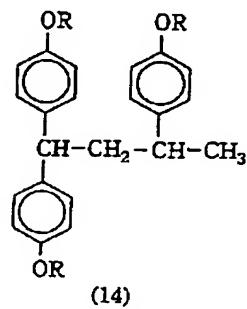
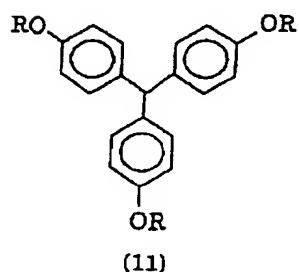
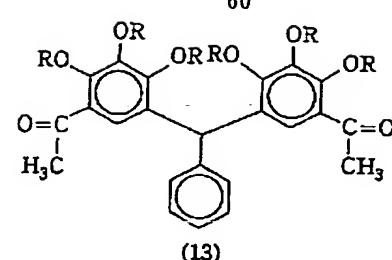
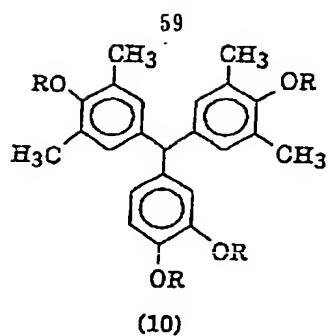
(8)



(9)

【0113】

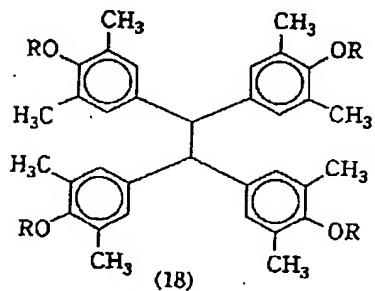
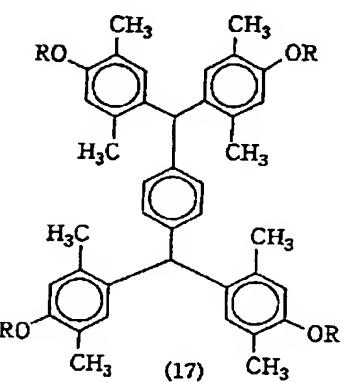
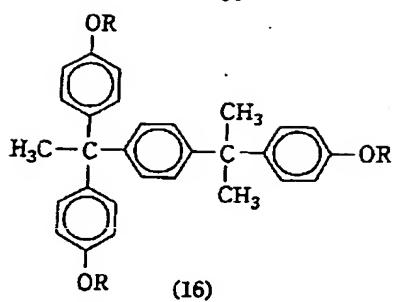
【化36】



[0114]
[化37]

[0115]
30 [化38]

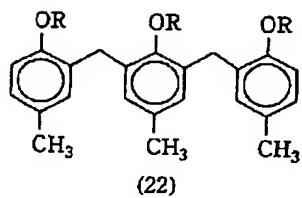
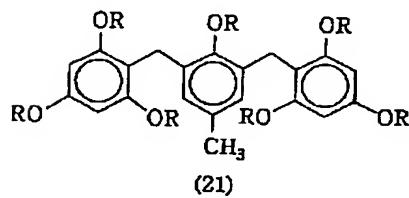
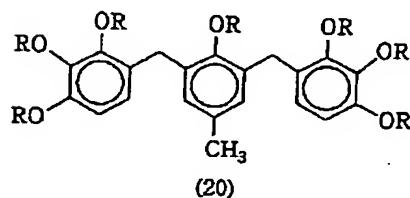
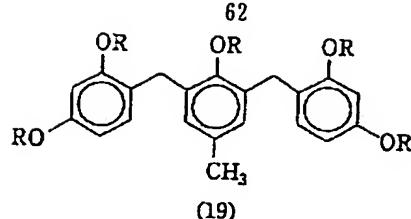
61



【0116】

【化39】

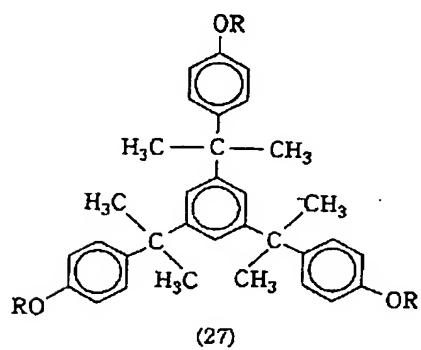
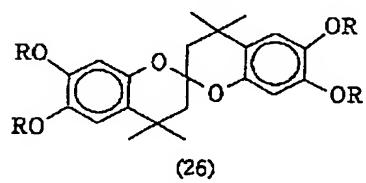
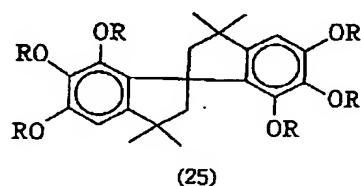
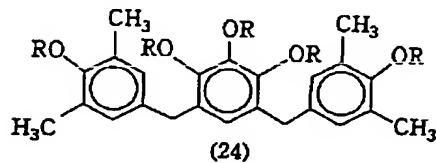
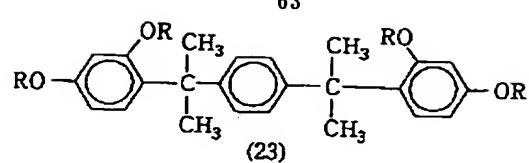
62



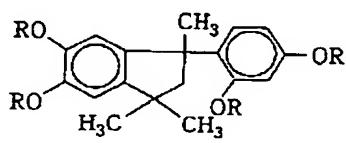
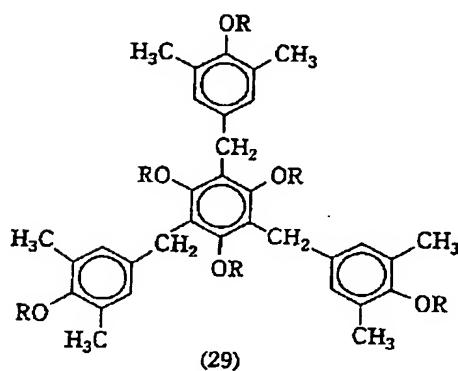
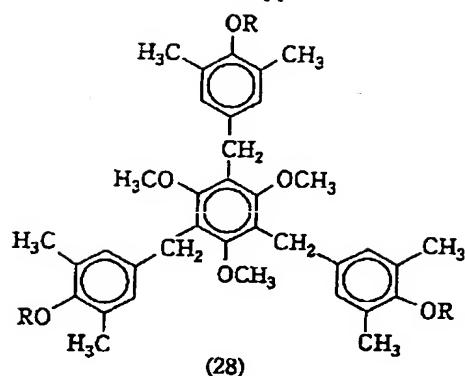
【0117】

【化40】

63



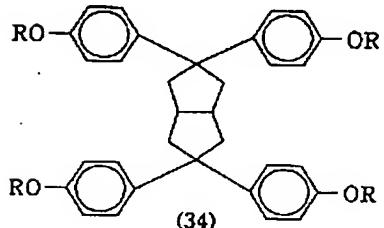
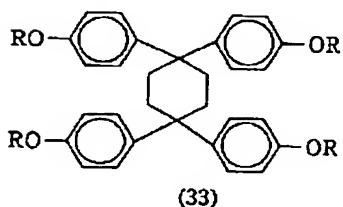
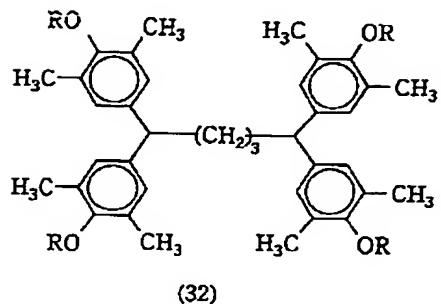
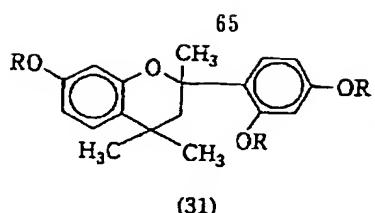
64



30 [0119]
【化42】

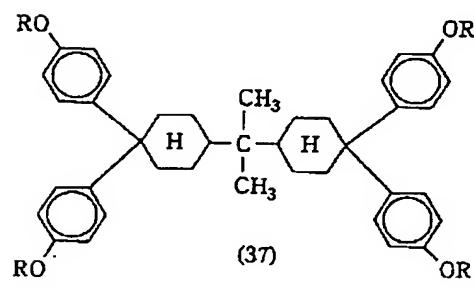
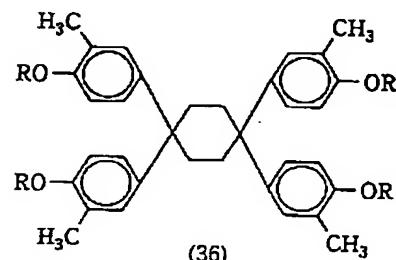
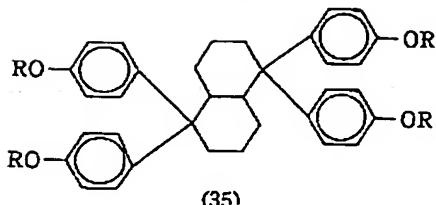
【0118】

【化41】

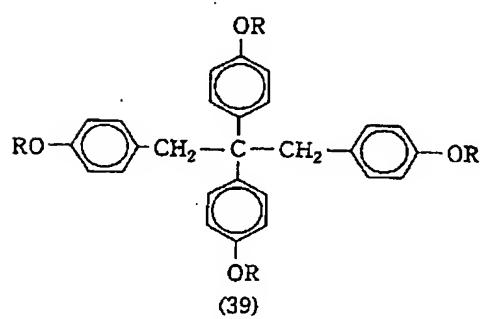
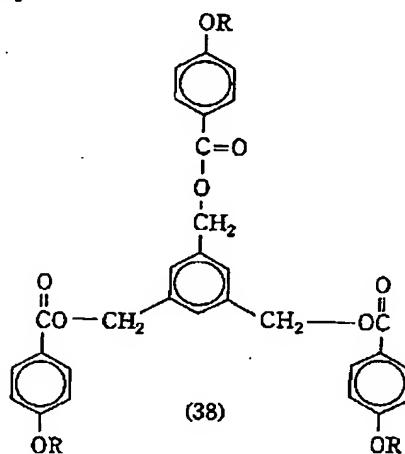


【0120】
【化43】

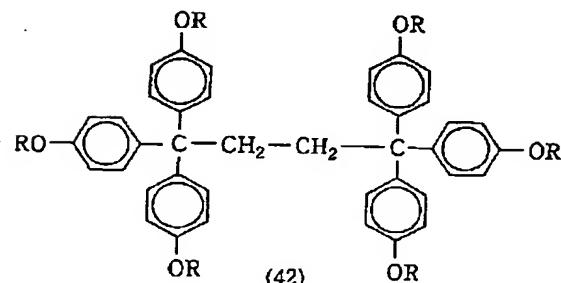
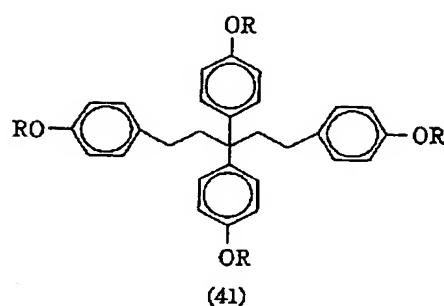
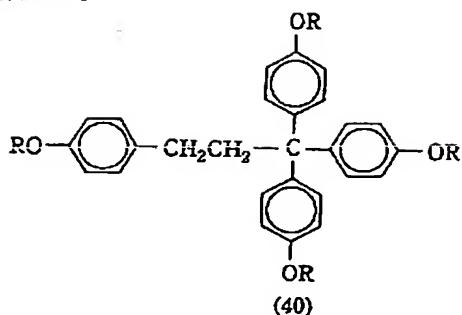
30



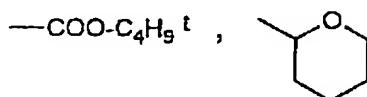
【0121】
【化44】



【0122】
【化45】



—CH₂-COO-C(CH₃)₂C₆H₅ , —CH₂-COO-C₄H₉ t ,



【0126】及び、—CH(L)—OZを表す。L及びZは、一般式(I1)におけるものと同様。

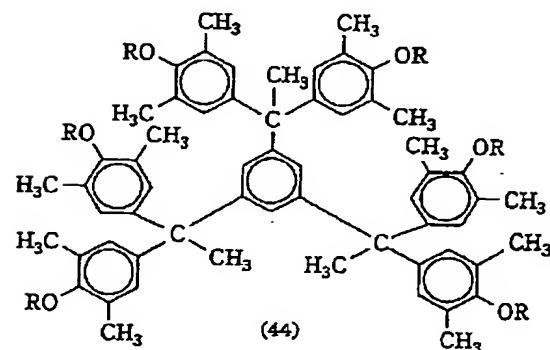
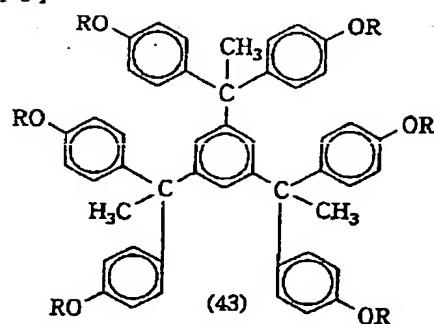
【0127】但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0128】(d)成分の含量は、組成物の固形分を基準として、好ましくは3~45重量%、より好ましくは5~30重量%、更に好ましくは10~20重量%である。

【0129】(6)含窒素塩基性化合物((e)成分)
本発明のポジ型レジスト組成物に配合することのできる
好ましい(e)含窒素塩基性化合物は、フェノールよりも
塩基性の強い化合物である。なかでも下記(A)~
(E)で示される構造を含む含窒素塩基性化合物が好ましい。
含窒素塩基性化合物を用いることにより、照射から後加熱までの経時によても性能変化が小さい。

40

【0123】
【化46】

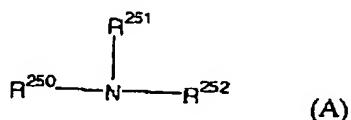


【0124】化合物(1)~(44)中のRは、水素原子、

【0125】
【化47】

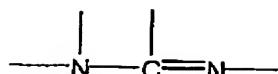
【0130】

【化48】

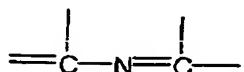


【0131】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一または異なって、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基である。また、ここでR²⁵¹とR²⁵²は互いに結合して環を形成してもよい。

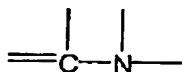
【0132】
【化49】



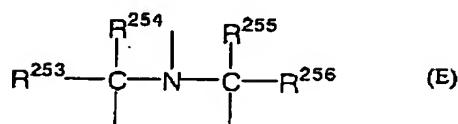
(B)



(C)



(D)



(E)

【0133】(式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵およびR²⁵⁶は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーソール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラソリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられ、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニリン、置換もしくは未置換のビペリジン、モノあるいはジエタノールアミン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0134】好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ビペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)

ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリ

10 リフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2,6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシリ-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0135】これらの中でも特に好ましい化合物としては、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2,6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシリ-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリンである。これらの含窒素塩基性化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。含窒素塩基性化合物の使用量は、組成物の固形分を基準として、通常、

20 0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非照射部の現像性が悪化する傾向がある。

【0136】〔7〕塩基性オニウム塩(e)
塩基性オニウム塩としては、例えばアンモニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩などが挙げられ、好ましくはオニウムのヒドロキシド塩、カルボキシレート塩が挙げられる。カルボキシレートアニオンとしては炭素数2～10の直鎖、分岐、環状脂肪族カルボン酸アニオン、置換していくてもよい安息香酸アニオン、置換していくてもよいアラルキルカルボン酸などが挙げられる。

【0137】〔8〕フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤((g)成分)
本発明のポジ型レジスト組成物は、(g)成分を含有することが好ましい。(g)成分としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤である。本発明のポジ型レジスト組成物が上記界面活性剤とを含有することにより、250nm以下の露光光源の使用時に、感度、解像力、基板密着性、耐ドラ

イエッティング性が優れ、経時保存後のパーティクル発生が少なく、更に現像欠陥とスカムの少ないレジストパターンが得られる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許543609号、米国特許5576143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾールS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0138】上記界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0139】〔9〕本発明に使用されるその他の成分
本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0140】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0141】このフェノール化合物の好ましい添加量は、樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0142】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧

州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0143】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトニーピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,

10 4, 2', 4'-ビフェニルテトロール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルファン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、

20 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α' , α'' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げができる。

30 【0144】〔ポジ型レジスト組成物の調製及びその使用〕以上、本発明のポジ型レジスト組成物に含有される各成分を説明した。次に、本発明のポジ型レジスト組成物の調製方法及びその使用方法について説明する。本発明の組成物は、上記各成分を溶解する前記溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

40 50 【0145】上記の中でも、好ましい溶媒としては2-

ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0146】この際、上記溶媒に上記した(h)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を加えることが好ましい。また、(h)成分以外の界面活性剤を添加することができる。そのような界面活性剤として、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤；アクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo.75, No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0147】上記組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン、二酸化シリコン被覆、チタンナイトライドなど)あるいはこれらの基板上に反射防止膜を100~2000Åの膜厚で製膜した上に、塗布後、所定のマスクを通して露光、または、電子線の直描、電子線のマスク照射を行い、ペークを行なう現象することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0148】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチル

ジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ビヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0149】

10 【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲がこれによりいささかも限定されるものではない。

【0150】[(a)成分の合成]

トリフェニルスルホニウムバーフロロ-n-オクタンスルホネート(II-23)の合成

ジフェニルスルホキシド50gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を氷2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70℃で10分加熱し

20 た。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド17.6gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀12.5gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに25gバーフロロ-n-オクタンスルホン酸のメタノール溶液を加えた。反応液を濃縮し、析出した油状物を酢酸エチルに溶解させ、水洗、乾燥、濃縮すると目的物が20.5g得られた。

【0151】トリ(t-ブチルフェニル)スルホニウムバーフロロ-n-ブタンスルホネート(II-3)の合成

ジ(t-ブチルフェニル)スルフィド(80mmol)、ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムバーフロロ-n-ブタンスルホネート(20mmol)、安息香酸銅(4mmol)の混合物を窒素気流下130℃で4時間攪拌した。反応液を放冷し、これにエタノール100mlを加え、析出物を除いた。ろ液を濃縮し、これに

40 エーテル200mlを加えると粉体が析出、これをろ取、エーテルで洗浄、乾燥すると目的物が得られた。

【0152】(II-5)及び(III-1)を主成分とする混合物

Fluka製4.5%トリフェニルスルホニウムクロリド(内容物はトリアリールスルホニウムクロリド混合物)の水溶液に1.1等量のバーフロロ-n-ブタンスルホ酸テトラメチルアンモニウム塩の水溶液を添加した。析出した油状物を水洗し、乾燥すると目的物が得られた。

【0153】(I-12)、(II-1)、(II-4)、(I-1-17)及び(IV-1)は、みどり化学より購入した。他

の化合物は、上記と同様の方法を用いることにより合成した。

【0154】 [(b)成分の合成]

(1) < p - (1 - (シクロヘキシリエトキシ) エトキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン (30/70) (樹脂A-25) の合成 > p - ヒドロキシスチレン (日本曹達製 VP-8000) 70g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 320g に加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後20℃まで冷却した。この溶液にビリジニウム-p-トルエンスルホネート0.35g およびシクロヘキサンエタノール22.4g を加えた。この溶液に t - プチルビニルエーテル17.5g をゆっくり加え、20℃で5時間反応させた。反応液にトリエチルアミン0.28g、酢酸エチル320m1を加え、これを蒸留水150m1で3回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン100m1に溶解させこれを、蒸留水2Lにゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が54g 得られた。

【0155】 (2) < p - (1 - (シクロヘキシリエトキシ) エトキシ) スチレン / p - アセトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン (30/10/60) 樹脂A-38 の合成 > p - ヒドロキシスチレン (日本曹達製 VP-8000) 70g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 320g に加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後20℃まで冷却した。この溶液にビリジニウム-p-トルエンスルホネート0.35g およびシクロヘキサンエタノール22.4g を加えた。この溶液に t - プチルビニルエーテル17.5g をゆっくり加え、20℃で5時間反応させた。反応液にビリジン5.53g を加え、これに無水酢酸5.9g をゆっくり加えた。室温で1時間反応させ、この溶液に酢酸エチル320m1を加え、これを蒸留水150m1で3回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン100m1に溶解させこれを、蒸留水2Lにゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が58g 得られた。

【0156】 (3) 上記(1)及び(2)と同様の方法を用いることにより下記樹脂を合成した。

A-3 ; p - (1 - エトキシエトキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン (35/65) 分子量15000、分散度(Mw/Mn) 1.1

A-7 ; p - (1 - isoブトキシエトキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン (30/70) 分子量6000、分散度(Mw/Mn) 1.2

A-36 ; p - (1 - フェネチルオキシエトキシ) スチレン / p - アセトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン (30/10/60) 分子量11000、分散度(Mw/Mn) 1.2

A-41 ; p - (1 - (4 - t - プチルシクロヘキシリ

カルボキシエトキシ) エトキシスチレン / p - アセトキシスチレン / p - ヒドロキシスチレン (30/10/60) 分子量12000、分散度(Mw/Mn) 1.1
A-43 ; p - (1 - (シクロヘキシリエトキシ) エトキシ) スチレン / p - t - プチルスチレン / p - ヒドロキシスチレン (30/8/62) 分子量18000、分散度(Mw/Mn) 2.3

A-22 ; p - (1 - ベンジルオキシエトキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン (25/75) 分子量13000、分散度(Mw/Mn) 1.3
A-35 ; p - (1 - ベンジルオキシエトキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン / p - アセトキシスチレン (20/70/10) 分子量9000、分散度(Mw/Mn) 1.2

【0157】さらに、下記の樹脂を合成した。

(4) < A-48 ; p - ヒドロキシスチレン / t - プチルアクリレート (79/21) の合成 > p - ビニルフェノール84.1g、t - プチルアクリレート22.4g をジオキサン150g に溶解し、1時間窒素気流を導入した。2,2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル6.91g を添加し、窒素気流下混合液を75℃に加熱し12時間重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、アセトン150g を添加して希釈後大量のヘキサン中に滴下し、固体のポリマーを得た。アセトン希釈と、ヘキサンへの投入を3回繰り返し、残存モノマーを除去した。得られたポリマーを、60℃で減圧乾燥し、ポリマーA-48を得た。NMRによる分析の結果、p - ビニルフェノール : t - プチルアクリレートの組成比率は79:21であった。Mwは12,000、分散度(Mw/Mn)は2.6であった。

【0158】 (5) < A-16 ; p - (1 - isoブトキシエトキシ) スチレン / p - ヒドロキシスチレン / t - プチルアクリレート (20/59/21) の合成 > 上記ポリマー (A-48) 20g をプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA) 80g に溶解し、60℃に加熱した後徐々に系を減圧にして20mmHg とし、PGMEAと系中の水を共沸脱水した。共沸脱水の後20℃まで冷却し、イソブチルビニルエーテルを2.2g を添加し、更にp - トルエンスルホン酸を3mg 添加した。添加後反応を2時間行い、トリエチルアミン少量添加により酸を中和した。その後、反応液に酢酸エチルを投入し、イオン交換水で洗浄することで塩を除去した。更に、反応液から酢酸エチルと水を減圧留去することで目的物であるポリマーA-16を得た。

【0159】 (6) A-51 ; p - ヒドロキシスチレン / スチレン / t - プチルアクリレート (78/7/15) (分子量13100、分散度(Mw/Mn) 2.7) の合成を、上記樹脂A-48と同様に合成した。

(7) < A-49 ; p - ヒドロキシスチレン / p - (t - プトキシカルボニルオキシ) スチレン (60/40)

の合成>ポリ p-ヒドロキシスチレン（日本曹達製 VP-8000、重量平均分子量 11000）をピリジン 40m l に溶解させ、これに室温攪拌下二炭酸ジ- t-ブチル 1.28g を添加した。室温で 3 時間反応させた後、イオン交換水 1 リットル／濃塩酸 20g の溶液に投入した。析出した粉体を、ろ過、水洗、乾燥し、p-ヒドロキシスチレン／p-(t-ブチルオキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体 (60/40)を得た。

【0160】(8) 以下の樹脂も同様にして合成した。モノマー比率（例示樹脂の左から順）、分子量、分散度を以下に示す。

A-9：モノマーの比率 30/70 分子量 1200

0、分散度 (Mw/Mn) 1.2

A-14：モノマーの比率 20/10/70 分子量 13000、分散度 (Mw/Mn) 1.3

A-15：モノマーの比率 25/74/1 分子量 98000、分散度 (Mw/Mn) 2.5

A-18：モノマーの比率 25/75 分子量 18000 0、分散度 (Mw/Mn) 1.4

A-52：モノマーの比率 20/70/10 分子量 18000、分散度 (Mw/Mn) 1.9

【0161】[実施例 1～30 及び比較例 1 及び 2] 表 1 に示す配合に従い、各成分を溶剤（混合溶剤は重量比）に溶解して、固形分濃度 15 重量% に調液し、この溶液を 0.1 μm のポリエチレン製フィルターでろ過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液について下記の評価を行った。

【0162】A. K r F エキシマレーザー露光評価
レジスト溶液を、スピンドルを用いて、ヘキサメチ表 1

ルシシラザン処理を施したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120℃で 90 秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.6 μm のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、K r F エキシマレーザーステッパー (NA=0.63) を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに 110℃で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。更に 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で 23℃ 下 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリソフした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンから下記の方法でレジストの性能を評価した。その結果を表 2 に示す。

【0163】(解像力) 0.18 μm のラインアンドスペース (1/1) のマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。

(露光マージン) 0.16 μm のラインアンドスペース (1/1) のマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、0.16 μm ± 10% の線幅を再現する露光量幅を最適露光量で割った値を 100 分率 (%) で表した。数字が大きいほど露光量変化に対して線幅変化が少ない。

【0164】(焦点深度) 0.15 μm のラインアンドスペース (1/1) のマスクパターンを再現する露光量における 0.15 μm のラインアンドスペース (1/1) の焦点深度を測定した。この値が大きい程、焦点深度が広い。

【0165】

【表 1】

実施例	樹脂	(a) 成分としての酸発生剤	他の酸発生剤	溶解阻止剤	堿基性化合物	界面活性剤	溶剤
1	(A-38)7g (A-3)3g	(II-1)0.3g			(1)0.025g	(W1) 0.03g	PGMEA
2	(A-38)6g (A-7)4g	(II-3)0.5g			(2) 0.025g	(W2) 0.03g	PGMEA
3	(A-36)5g (A-14)5g	(II-7) 0.4g			(3) 0.025g	(W3) 0.03g	PGMEA
4	(A-22)7g (A-16)3g	(II-9)0.3g	(PAG4-18)0.4g		(4) 0.025g	(W4) 0.03g	PGMEA
5	(A-26)10g	(II-4) 0.4g	(PAG3-2)0.4g		(1) 0.03g	(W1) 0.03g	PGMEA
6	(A-36)10g	(II-16) 0.3g	(PAG4-17)0.3g		(2) 0.05g	(W4) 0.03g	PGMEA
7	(A-38)10g	(I-1) 0.2g	(PAG4-21)0.4g		(2) 0.02g	(W2) 0.03g	PGMEA
8	(A-41)7g (A-52)3g	(II-5)/(III-1)* 0.2g	(PAG4-24)0.4g		(2) 0.025g	(W4) 0.05g	PGMEA/PGME =8/2
9	(A-43)10g	(II-18) 0.1g	(PAG4-3)0.5g		(1) 0.025g	(W1) 0.03g	EL/EEP=8/2
10	(A-25)5 (A-48)5g	(II-27) 0.2g	(PAG4-4)0.4g		(1) 0.025g	(W4) 0.03g	EL/EEP=8/2
11	(A-38)7g (A-49)3g	(I-10) 0.3g	(PAG9-2)0.2g (PAG4-20)0.1g		(4) 0.015g	(W2) 0.03g	EL/EEP=8/2
12	(A-38)4g (A-51)6g	(I-1) 0.15g (I-2) 0.15g			(3) 0.01g	(W4) 0.05g	EL/EEP=8/2
13	(A-43)2g (A-3)8g	(I-18)0.2g	(PAG7-1)0.4g		(2) 0.02g	(W4) 0.05g	PGMEA/PGME =8/2
14	(A-18)4g (A-7)6g	(II-28) 0.3g	(PAG6-2)0.6g		(2) 0.025g	(W4) 0.05g	EL/EEP=8/2

表1(続き)

実施例	樹脂	(a)成分としての酸発生剤	他の酸発生剤	溶解阻止剤	塩基性化合物	界面活性剤	溶剤
15	(A-22) 10g	(I-2)0.1g (II-2)0.2g	(PAG7-3)0.5g		(I) 0.025g	(W2) 0.03g	EL/EEP=8/2
16	(A-25) 8g (A-52)2g	(II-4)0.3g	(PAG4-4)0.1g (PAG7-2)0.3g		(I) 0.025g	(W2) 0.03g	CH
17	(A-36) 10g	(II-7)0.1g	(PAG7-1)0.2g (PAG7-1)0.4g		(4) 0.005g	(W4) 0.05g	PGMEA/PGME=8/2
18	(A-38) 7.5g (A-52)2.5g	(II-2)0.15g	(PAG7-2)0.3g		(TPSA)0.15g (BPA)0.02g	(W4) 0.01g	PGMEA/PGME=8/2
19	(A-41) 10g	(IV-1)0.6g	(PAG4-4)0.4g (PAG4-26)0.1g			(W2) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
20	(A-43) 10g	(IV-2)0.5g	(PAG4-17)0.2g (PAG7-2)0.3g		(TPSA)0.15g (I) 0.025g	(W3) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
21	(A-35) 10g	(II-17)0.3g	(PAG4-4)0.2g (PAG4-5)0.2g		(TPSA)0.15g	(W4) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
22	(A-38)5g (A-48)4g	(II-22)0.2g	(PAG4-18)0.4g	(D-1)1g	(I) 0.025g (2)0.025g	(W1) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
23	(A-38)9g (A-49)1g	(II-30)0.3g	(PAG4-4)0.1g (PAG4-19)0.1g		(2)0.1g	(W4) 0.03g	PGMEA/BL=8/2
24	(A-38)6g (A-51)3g	(II-31)0.2g	(PAG4-23)0.1g (PAG7-2)0.4g	(D-1)1g	(I)0.06g	(W2) 0.03g	PGMEA/BL=8/2

【0167】

表1(続き)

【表3】

実施例	樹脂	(a)成分としての酸発生剤	他の酸発生剤	溶解阻止剤	塩基性化合物	界面活性剤	溶剤
25	(A-25) 10g	(I-21)0.3g	(PAG7-2)0.3g		(I) 0.025g (TPSA)0.1g	(W4) 0.05g	PGMEA/BL=8/2
26	(A-36) 10g	(I-12)0.2g	(PAG4-4)0.2g (PAG7-5)0.3g		(I) 0.025g	(W1) 0.03g	PGMEA
27	(A-38) 8g (A-15)2g	(I-17)0.2g	(PAG4-18)0.6g		(4) 0.015g	(W4) 0.03g	PGMEA
28	(A-41) 10g	(II-2) 0.2g (IV-1)0.3g	(PAG7-2)0.5g		(3) 0.01g	(W2) 0.03g	PGMEA
29	(A-43) 10g	(II-3) 0.2g (I-1)0.1g	(PAG4-4)0.4g		(2)0.02g	(W4) 0.05g	PGMEA
30	(A-25) 7g (A-9)3g	(II-3) 0.2g (I-1)0.1g (IV-2)0.2g	(PAG4-4)0.5g		(I) 0.025g	(W4) 0.05g	PGMEA
比較例							
1	(A-38)7g (A-3)3g		(TPST)0.3g		(I)0.025g	(W1) 0.03g	PGMEA
2	(A-3)10g	(II-1))0.3g			(I)0.025g	(W1) 0.03g	PGMEA

TPSA:トリフェニルスルホニウムアセテート

TPST:トリフェニルスルホニウムトシレート

BPA: N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシリアルアミン

(II-5)/(III-1)*; (II-5)と(III-1)を主成分とするアリールスルホニウム塩混合物

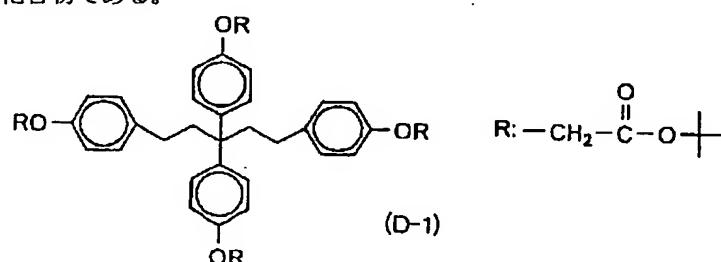
【0168】(表1の成分の説明)

【0169】

(d) 成分

【化50】

(D-1):下記構造の化合物である。



【0170】(e) 塩基性化合物成分

(2): 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

(1): 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5

(3): トリー-n-ブチルアミン

-ノネン

(4): N-ヒドロキシエチルピペリジン

(g) 界面活性剤成分

W-1 : メガファック F 176 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系)
 W-2 : メガファック R 08 (大日本インキ (株) 製) (フッ素及びシリコン系)
 W-3 : ポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業 (株) 製)
 W-4 : トロイソル S-366 (トロイケミカル (株) 製) (フッ素系)

溶剤

PGMEA : プロピレンジコールモノメチルエーテ

表2

実施例	解像力 (μm)	露光マージン (%)	焦点深度 (μm)	現像欠陥
1	0.130	10.4	1.0	○
2	0.125	11.8	1.4	○
3	0.125	12.0	1.4	○
4	0.125	10.2	1.2	○
5	0.125	12.0	1.3	○
6	0.125	11.4	1.4	○
7	0.125	12.0	1.4	○
8	0.125	11.6	1.0	○
9	0.125	10.9	1.2	○
10	0.130	10.9	1.3	○
11	0.125	11.2	1.1	○
12	0.125	10.1	1.4	○
13	0.125	10.4	1.4	○
14	0.130	10.2	1.2	○
15	0.125	11.6	1.4	○
16	0.130	10.0	1.4	○
17	0.130	9.5	1.4	○
18	0.130	9.5	1.3	○
19	0.130	9.7	1.3	○
20	0.130	9.8	1.2	○
21	0.130	9.9	1.2	○
22	0.130	9.0	1.0	○
23	0.130	9.8	1.1	○
24	0.130	9.1	1.0	○
25	0.130	9.6	1.4	○
26	0.130	9.3	1.2	○
27	0.130	10.0	1.2	○
28	0.130	9.0	1.4	○
29	0.130	9.5	1.3	○
30	0.130	9.6	1.3	○
比較例				
1	0.160	7.0	0.8	△
2	0.130	4.5	0.3	×

【0172】表2に示された結果から下記のことが明らかである

本発明のポジ型レジスト組成物である実施例1～30のレジスト膜に遠紫外光線であるKrFレーザー光線を照射することによって、高解像力で、しかも広い露光マージン及び広い焦点深度でパターンが形成される。一方、比較例1及び2の場合、露光マージン及び焦点深度が狭い。

【0173】B. 電子線照射評価

上記表1に記載の実施例のうち一部（表3に記載の実施例）を固形分濃度17重量%に調製し、レジスト溶液を得た。そのレジスト溶液をスピンドルコーターによりヘキサ

ルアセテート

PGME : プロピレンジコールモノメチルエーテル
(1-メトキシ-2-プロパノール)

EL : 乳酸エチル

EEP : エトキシプロピオン酸エチル

BL : ジ-ブチロラクトン

CH : シクロヘキサン

混合溶剤使用の場合の比率は、重量比である。

【0171】

10 【表4】

表2

タクトホールパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、プロファイルを調べた。

【0175】(感度評価法) 0.20 μmのコンタクトホールパターンを再現する照射量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) をもって評価した。

(解像力評価法) 解像力は 0.20 μm のコンタクトホールパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0176】

【表5】

表3

実施例 (EB)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	プロファイル
3	1.5	0.07	矩形
4	3.8	0.08	矩形
14	2.8	0.07	矩形
20	5.0	0.09	矩形
21	4.6	0.08	矩形
24	3.7	0.09	矩形
25	2.3	0.07	矩形

【0177】上記表3の結果から、本発明の組成物は、さらに電子線照射によって、高感度、高解像力で、電子線照射特有の散乱に起因する逆テーパープロファイルにならず優れた矩形のプロファイルのパターンが形成される。

【0178】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、超微細加工が可能な短波長の露光光源及びポジ型化学增幅レジストを用いたリソグラフィー技術にあって、解像力が向上し、露光マージンや焦点深度等のプロセス許容性、現像欠陥が改善されている。また、露光用エネルギー線として電子線を用いた場合でも優れた性能を示す。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

G 03 F 7/004
H 01 L 21/027

識別記号

503

F I

G 03 F 7/004
H 01 L 21/30

テーマコード (参考)

503 A
502 R

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AB16 AC04 AC08
AD03 BE07 BE10 BG00 CB17
CB41 CC04 CC20 FA17
4J002 BC121 CP032 EH017 EH087
EJ017 EJ027 EJ037 EJ047
EJ067 EL087 EN028 EN068
EN108 EN138 ER028 EU028
EU048 EU078 EU088 EU108
EU118 EU128 EU138 EU148
EU238 EV009 EV039 EV067
EV077 EV128 EV207 EV217
EV219 EV239 EV256 EV259
EV269 EV296 EV298 FD206
FD207 FD209 FD312 FD319
GH00 GP03 HA05
4J100 AB04R AB07P AB07Q AB07R
BA02P BA03P BA03Q BA05P
BA15P BA15R BA16P BA20P
BA40P BA41P BA51P BA53P
BB01P BB05P BB07P BC02P
BC03P BC04P BC04R BC08P
BC09P BC43P BC49P BC68P
BC83P CA01 CA04 CA05
DA01 JA38